Zur Entfernung von Stickoxiden und Schwefelverbindungen aus Gasgemischen durch Sorption und Reaktion

Dr.-Ing. Georg Härtel

Erlangen, Februar 1986

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538124_0011

Zur Entfernung von Stickoxiden und Schwefelverbindungen aus Gasgemischen durch Sorption und Reaktion

Der Technischen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen - Nürnberg
als
Habilitationsschrift

vorgelegt von

Dr.-Ing. Georg Härtel

Erlangen, Februar 1986

Als Habilitationsschrift genehmigt
von der Technischen Fakultät der
Universität Erlangen - Nürnberg
am 28. 5. 1986
Dekan: Prof. Dr.-Ing. H. Brand
Berichterstatter: Prof. Dr.rer.nat. S. Peter
Prof. Dr.rer.nat. H. Hofmann

Herrn Prof. Dr. S. Peter gilt mein aufrichtiger Dank für die gebotenen Möglichkeiten zur selbständigen Forschung sowie sein stets förderndes Interesse an dieser Arbeit.

Frau R. Eckstein danke ich für ihre tatkräftige Mitarbeit bei der Ermittlung des umfangreichen experimentellen Materials, neben allen jetzigen und ehemaligen Mitarbeitern des Gesamtinstitutes, die durch ihre Unterstützung bei der Erstellung der Apparaturen, der Analytik und der Verarbeitung der experimentellen Ergebnisse am Zustandekommen dieser Arbeit beteiligt waren.

Erlangen, Oktober 1985 Georg Härtel

Zusammenfassung

Zur Entfernung der schwefelhaltigen Schadgaskomponenten, Schwefelkohlenstoff (CS_2), Kohlenoxisulfid (COS) und Schwefelwasserstoff (H_2S) u.a. aus Rohsynthesegasen, Abgasen der Viskoseherstellung und Claus-Tailgasen, oder zur Minderung von Schwefeloxiden (SO_x) und Stickoxiden (NO_x) z.B. in Rauchgasen finden die verschiedensten Formen der Sorption Anwendung. Davon werden in dieser Arbeit nur solche Verfahren behandelt, bei denen dem Sorptionsschritt eine bestimmte chemische Reaktion folgt.

Im Falle der Organoschwefelverbindungen CS_2 und COS ist dies eine Hydrolysereaktion gemäß den Gleichungen 1 und 2 der nachfolgenden Tabelle, die zum reaktionsfähigeren und leichter abscheidbaren Schwefelwasserstoff führt.

Schwefel- und Stickoxide können, wie die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen im Labormaßstab zeigen, durch CS_2, COS und H_2S gemäß den Redox-Reaktionen 3 mit 10 zu elementarem Schwefel bzw. elementarem Stickstoff reduziert werden.

Untersuchte Hydrolyse- und Redox-Reaktionen

1	CS_2	+	H_2O	=	COS	+	H_2S			
2	COS	+	H_2O	=	CO_2	+	H_2S			
3	SO_2	+	CS_2	=	CO_2	+	$3\ S_{fl}$			
4	SO_2	+	$2\ COS$	=	$2\ CO_2$	+	$3\ S_{fl}$			
5	SO_2	+	$2\ H_2S$	=	$2\ H_2O$	+	$3\ S_{fl}$			
6	SO_x	+	xS^{2-}	=	xO^{2-}	+	$(x+1)S_{fl}$			
7	$2\ NO$	+	CS_2	=	CO_2	+	N_2	+	$2\ S_{fl}$	
8	NO	+	COS	=	CO_2	+	$1/2\ N_2$	+	S_{fl}	
9	NO	+	H_2S	=	H_2O	+	$1/2\ N_2$	+	S_{fl}	
10	NO_x	+	xS^{2-}	=	xO^{2-}	+	$1/2\ N_2$	+	xS_{fl}	

In Hinblick auf die Prozesse, in die diese Verfahren einzubinden sind, erscheint für den Ablauf der Hydrolysereaktionen eine Temperatur von 80 bis 150 °C, für den der Redoxreaktionen von 120 bis 150 °C als besonders geeignet. Im Prinzip kommen diese tiefen Temperaturen den Hydrolyse- und Redoxreaktionen entgegen, denn aus thermodynamischen Gründen steigen die theoretischen Umsatzgrade mit abnehmender Temperatur an. Jedoch werden bei tiefen Temperaturen katalytisch wirkende Substanzen zur Reaktionsbeschleunigung erforderlich. Die durchgeführten Untersuchungen ergaben, daß in Wasser enthaltenden, hochsiedenden organischen Lösemitteln für polare Gase, auch im sauren Bereich bei pH-Werten zwischen 1 und 6, die Organoschwefelverbindungen CS_2 und COS hydrolysiert werden und der Ablauf der Redox-Reaktionen 3 mit 5 langzeitig ermöglicht wird, wenn den Flüssigkeiten Salze der Metalle Scandium, Yttrium und Lanthan, der Lanthanidenreihe oder der Actinidenreihe zugesetzt werden.
Bei der Auswahl einer als Reaktionsort geeigneten Flüssigkeit ist deren Lösefähigkeit für die gasförmigen Reaktionspartner ausschlaggebend. Zur Bestimmung von Absorptionsgleichgewichten wurde eine statische und eine dynamische Dampfdruckmethode verwendet. Um den experimentellen Aufwand zu beschränken, wurden Möglichkeiten zur Berechnung von Absorptionsgleichgewichten untersucht. Für schwach polare Gase, z.B. COS, sind Aktivitätskoeffizienten- und Zustandsgleichungs-Modelle gleich gut geeignet. Für das stärker polare SO_2 erweisen sich die Aktivitätskoeffizientenmodelle als wenig zuverlässig und die Zustandsgleichungsmodelle erfordern eine größere Anzahl experimenteller Anpassungspunkte. Für die stoffspezifischen Parameter einer modifizierten Redlich-Kwong-Gleichung konnten in sich konsistente Korrelationen für Stoffreihen von Flüssigkeiten in Abhängigkeit eines Molekularbindungsindizes, für gasförmige Stoffe in Abhängigkeit vom Flüssigkeits-Molvolumen am Siedepunkt gefunden werden.

Enthalten die ausgewählten hochsiedenden organischen Flüssigkeiten neben Seltenerdmetall-Salzen und Alkalisalzen von Carbonsäuren, Chrom(III)-Komplexe, die die Bildung von Polythionaten verhindern und Eisen(II)- oder Kobalt(II)-Komplexe zur Erhöhung der NO-Einbindung, so wird die simultane Entschwefelung nach Gleichung 3 mit 6 und Ent-

stickung nach Gleichung 7 mit 10 durchführbar. Für Verweilzeiten von synthetischen Rauchgasströmen, die NO zu ca. 700 und SO_2 zu ca. 1000 ppm enthielten, mit den Waschmedien von ca. 20 Sekunden konnten Umsatzgrade von größer 95 % für die oxidischen Schadgaskomponenten gemessen werden.

Die durchgeführten Untersuchungen zur Ermittlung thermodynamischer und reaktionskinetischer Daten für die homogen katalysierten Reaktionen ermöglichten die Erstellung eines mathematischen Modells, welches die spezifische Austauschfläche als Scaling-up Faktor zuläßt und somit die Dimensionierung industrieller Baugrößen aus den Laborergebnissen erlaubte.

Aus der Reihe CS_2, COS, H_2S ist das reaktivste Reduktionsmittel in den betrachteten Fällen H_2S nach Gleichung 5 und 9. Schwefelwasserstoff ist jedoch auf Grund seiner Toxizität nicht ohne aufwendige Maßnahmen zu handhaben. Eine der Möglichkeiten, ihn vor Ort zu erzeugen, ist die Hydrolyse von CS_2 nach Gleichung 1 und 2. Zur heterogen katalysierten Hydrolyse von CS_2 eignen sich, wie die durchgeführten Untersuchungen zeigen, handelsübliche Katalysatoren, z.B. reine Aluminiumoxid-Kontakte oder ein Kontakt auf Basis Kobalt-Molybdänoxid auf Aluminiumoxid-Trägermaterial, letzterer wie er in der Mineralölindustrie zur Raffination der Produkte durch Umsetzung mit Wasserstoff Anwendung findet. Zur simultanen, heterogen katalysierten Reduktion von Schwefel- und Stickoxiden mittels CS_2, COS oder H_2S konnten keine konkreten Angaben in der zugänglichen Literatur gefunden werden. An Claus-Kontakten auf Aluminiumoxid-Basis oder an Eisen(III)-oxidhaltigen Silikagelen, die die Reaktion 9 zu katalysieren vermögen, führt bei Temperaturen von kleiner 200 °C die Kondensation des gebildeten flüssigen Schwefels sehr rasch zu einer Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeiten. Ein Basiskontakt, der der Optimierung seiner chemischen Zusammensetzung und der Optimierung nach reaktionstechnischen Gesichtspunkten zugänglich sein sollte, wurde für die Umsetzungen gemäß den Gleichungen 5 und 9 dahingehend gefunden, daß auf inertes Trägermaterial hydroxidische Präzipitate aufgebracht wurden, die Verbindungen der Elemente der Gruppe III A des Periodensystems der Elemente, z.B. des Lanthans, der Lanthanide oder der Actinide enthielten.

Zusammenfassung

Inhaltsverzeichnis

Einführung 1

T e i l 1

Beschreibung, auf die Ergebnisse durchgeführter Laboruntersuchungen, gestützter Verfahrensvarianten; sowie Angaben zu herkömmlichen Prozessen

1. Die Entfernung von Kohlenoxisulfid neben Schwefelwasserstoff 6

2. Die Entfernung von Kohlenoxisulfid und Schwefelkohlenstoff neben Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid aus Claus - Gasen 24

2.1 Claus - Reaktion in flüssiger Phase 26

2.2 Hydrolyse - Reaktionen 39

2.3 Gleichzeitige Hydrolyse und Oxireduktion 43

3. Die Entfernung von Stickoxiden neben Schwefeloxiden aus Rauchgasen industrieller Feuerungsanlagen 49

3.1 Die Umsetzung von Stickstoffmonoxid und Schwefeldioxid mit Schwefelwasserstoff in einem Waschmedium 57

3.2 Die Erzeugung des Reduktionsmittels Schwefelwasserstoff 72

3.3 Die Umsetzung von Stickstoffmonoxid und Schwefeldioxid mit Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff bzw. Kohlenoxisulfid an einem festen Kontakt 92

T e i l 2

Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Bestimmung thermodynamischer Daten und zum Stofftransport

I Chemische Gleichgewichte 109

II Gasabsorptionsgleichgewichte 113

Experimentelle Bestimmung

- Statische Dampfdruckmethode 113
- Dynamische Dampfdruckmethode 122

Modelle zur Berechnung 127

Berechnung der Fugazität in der kondensierten Phase, basierend auf Aktivitätskoeffizienten 127

Berechnung der Fugazitätskoeffizienten für Gas- und Flüssigphase, basierend auf einer Zustandsgleichung 137

III Untersuchungen zum Stofftransport
Rührzelle/ Kontaktrohr/ Doppelrührzelle 146
Absorptionsgeschwindigkeit 148
Gasseitiger Stofftransportkoeffizient 148
Flüssigkeitsseitiger Stofftransportkoeffizient 150
Reaktionsordnung 151
Laborfüllkörperkolonne 153

IV Entwicklung einer Modellgleichung zur Kolonnendimensionierung 156
Beziehung zur Simulation 165

Literaturverzeichnis 167

Verwendete Formelzeichen 175

Anhang
Darstellung und Eigenschaften eines amorphen Chrom -III - acetates 179

Einführung

Abgase aus Feuerungen mit fossilen Brennstoffen, Produkt- und Synthesegase enthalten als Schadgaskomponenten u.a. Stickoxide und/oder Schwefelverbindungen, die aus verfahrenstechnischen oder lufthygienischen Gründen aus diesen entfernt werden müssen. Trotz vieler Laboratoriumsversuche und erheblichen Aufwandes in Pilotanlagen und Großtechnik ist der Stand der Emissionsminderungsmaßnahmen, selbst für die Schadgasschlüsselkomponenten Schwefeldioxid (SO_2) und Stickstoffmonoxid (NO), unbefriedigend. Sieht man bei der Rauchgasentschwefelung von den "Wegwerfverfahren" ab, bei denen feste Erdalkaliverbindungen oder wäßrige Aufschlämmungen derselben verwendet werden und das Problem der sauren Gase günstigenfalls durch Neuschaffung des Problems riesiger Volumina fester oder schlammiger Abfälle "gelöst" wird, so konzentriert sich das Interesse, auf Grund der zu erwartenden Deponieprobleme, auf "Produkt erzeugende Verfahren"[1]. Beispiele hierfür sind, die Sorption und Reaktion
- an Aktivkoks:
von SO_2 mit Sauerstoff und Wasserdampf zu Schwefelsäure, sowie von Stickoxiden (NO_x) mit Ammoniak zu Stickstoff und Wasserdampf [2] ;
- an Kupfer - Aluminiumoxid - Katalysatoren:
von NO_x und SO_2 mit Kohlenmonoxid (CO) zu Stickstoff, Schwefel und Kohlendioxid (CO_2) [3,4] ;
- in wäßrigen, basischen Eisen(II) - Komplexsalzlösungen:
von NO_x mit hydratisiertem SO_2 zu Stickstoff und Ammonium- bzw. Alkalisulfiten [5] .

Von den "trockenen Verfahren" zur Rauchgasreinigung mit Gas-Feststoffreaktionen ist das der Bergbau Forschung zur Simultanabscheidung von SO_2 und NO_x sehr gründlich untersucht

worden [2]. Durch die Temperaturwechselbelastung und die mechanische Belastung bei den Beladungs- Regenerations- Zyklen werden die Adsorbenzien stark beansprucht. Von Nachteil ist der zusätzliche Ammoniakverbrauch durch adsorbierte Schwefelsäure, was jedoch durch eine zweistufige Verfahrensführung umgangen werden soll.

Bei der durch Verbindungen der Übergangsmetalle katalysierten Reduktion von SO_2 und NO_x mit Kohlenmonoxid wird als Nebenprodukt hochgiftiges Kohlenoxisulfid (COS) gebildet [14].

Generell besteht für die heterogen katalytische Verfahrensführung, vor allem beim Einsatz hinter kohlegefeuerten Kesseln, die Gefahr, daß die Katalysatoren durch Staubverschmutzungen unwirksam werden. Ein Ausweg wäre die Gestaltung des Reaktors als Umlaufbett mit einer Reinigungs- oder Erneuerungsstufe für die Kontaktformkörper.
Bei den heute im technischen Maßstab angewandten "nassen Rauchgasentschwefelungsverfahren", auf Basis wäßriger Lösungen und Suspensionen von Alkali- und Erdalkaliverbindungen, durchlaufen in der Regel 75 % der gesamten Abgase die Reinigungsanlage. Der Rest wird ungereinigt und damit nicht abgekühlt vor dem Kamin wieder eingemischt, um den natürlichen Kaminzug zu verstärken und eine Kondensation von Säurenebeln zu verhindern. Eine 100 %-ige Entschwefelung wird angestrebt, dazu müßten aber z.B. bei einer 350 MW - Anlage etwa 25 MW thermische Leistung für die Beheizung des Reingasstromes aufgewendet werden. Wäschen als Sekundärmaßnahmen zur simultanen Stick- und Schwefeloxidminderung in Rauchgasen haben, abgesehen von einigen Prototypen in Japan [6], bisher keine Anwendung gefunden, da keine geeignete Waschflüssigkeit mit hoher NO - Aufnahmefähigkeit zur Verfügung steht. Wählt man z.B. die Anbindung des NO an Eisen -(II)- Ionen in wäßriger Lösung, so bewirkt der Restsauerstoffgehalt der Rauchgase deren Oxidation zu inaktiven Eisen -(III)- Ionen. Zudem ist für eine effektive NO_x- Abscheidung ein Mindestmolverhältnis von SO_2 zu NO_x

von 3 zu 1 im Gas erforderlich [5]. Zur Korrektur werden der Lösung Ammonium- oder Alkalisulfite zugegeben, die aber ebenfalls der Oxidation unterliegen. Durch den Verbrauch an Fe^{2+}- und Sulfitionen werden Aufnahme- und Reaktionsvermögen der Waschflüssigkeit erheblich eingeschränkt. Als Nebenprodukte bilden sich N_2O (Distickstoffmonoxid, "Lachgas") und Imidosulfonate, letztere müssen bei Temperaturen unter $5^{\circ}C$ aus der Waschlauge ausgeschieden werden. Nach Beseitigung der jeweiligen verfahrensspezifischen Mängel besitzt die Naßabscheidung jedoch den Vorteil, daß neben der Schadgasentfernung die gleichzeitige Niederschlagung von Feinstaub möglich ist. Zur Vermeidung der bei Wäschen mit wäßrigen Systemen notwendigen Abkühlung der Rohgase und Wiederaufheizung der Reingase wird die Verwendung von hochsiedenden organischen Flüssigkeiten vorgeschlagen, die ein Reduktionsmittel und eine Zusatzkomponente zur Reaktionsbeschleunigung enthalten.

Für Gase, der Gaserzeugung aus Kohle und Kohlenwasserstoffen, gleichgültig ob sie für Heiz- oder Synthesezwecke zur Verfügung stehen sollen, wird die Forderung einer Begrenzung des Gehaltes an Schwefelverbindungen gestellt. Die Schwefelverbindungen können starke Atmungs- und Katalysatorgifte sein und überdies erhebliche Korrosion verursachen. Schwefelwasserstoff (H_2S) wird bei Fernleitungssystemen meist auf Gehalte kleiner 2 mg/m^3 Gas begrenzt. Bei Synthesen, insbesondere mit empfindlichen Kupferkatalysatoren, liegt die zulässige Konzentration niedriger: beim Niederdruck - Methanolverfahren z.B. bei 0,1 ppm Gesamtschwefel, gemessen als H_2S [7, Bd.14, S.421]. Zur Einhaltung dieser Spezifikationen ist es notwendig neben H_2S auch COS zu entfernen, welches zu etwa 10 bis 500 ppmV in den Rohgasen enthalten ist. Dazu wäre es zweckmäßig u.a. die bekannten Wäschen für H_2S, die mit hochsiedenden organischen Flüssigkeiten arbeiten, hydrolysierend für COS zu gestalten.

Claus - Gase enthalten neben H_2S und SO_2 einige 10 bis 1000 ppm CS_2 (Schwefelkohlenstoff) und COS. Die bekannten groß-

technisch angewandten, in flüssiger Phase homogen katalysierten Verfahren zur Überführung von H_2S und SO_2 in Elementarschwefel [8, Bd.21, S.13 f], gemäß der Gleichung

$$2\ H_2S_{(g)} + \ SO_{2(g)} \longrightarrow \ 3\ S_{(f)} + \ 2\ H_2O_{(g)}\ ,$$

setzen jedoch simultan lediglich 20 - 40 % der Organoschwefelverbindungen um. Zudem macht die einfach erscheinende Reaktion bei der praktischen Durchführung große Schwierigkeiten, da sich Polythionsäuren und Thioschwefelsäuren als Nebenprodukte bilden. Eine Verbesserung der Verfahren, bezüglich der Einbindung von COS und CS_2 in das Kontaktmedium, sowie die Unterdrückung der Nebenproduktbildung wäre demnach wünschenswert.
In der vorliegenden Arbeit wird die Eignung von, in ausgewählten, hochsiedenden organischen Flüssigkeiten gelöstem oder intermediär gebildetem Schwefelwasserstoff, als Reduktionsmittel für die Schadgaskomponenten SO_x und NO_x untersucht, mit dem Ziel Elementarschwefel bzw. Stickstoff zu erzeugen. Es gilt demnach chemisch und thermisch stabile Flüssigkeiten, mit einer genügend hohen Absorptionsfähigkeit für die Reaktanden, zu finden. Zur Reaktionslenkung und Reaktionsbeschleunigung werden zudem katalytisch wirkende Agenzien benötigt. Schließlich sind Möglichkeiten zur Bereitstellung des Reduktionsmittels anzugeben. In diesem Zusammenhang, aber auch unter dem Gesichtspunkt der Reinigung von Synthese - Rohgasen und Restgasen von Claus - Anlagen, sind die Hydrolysereaktionen der Organoschwefelverbindungen CS_2 und COS von Interesse.

Zur Beurteilung und Auslegung von Reaktivsorptionsverfahren, die von im oder am Sorptionsmittel ablaufenden chemischen Reaktionen getragen werden, sind thermodynamische und kinetische Daten, sowie Kenntnisse zum Stofftransport, erforderlich. Die Ergebnisse durchgeführter experimenteller und theoretischer Untersuchungen zur Bereitstellung dieser Größen sind, der bes-

seren Übersicht wegen, in einem gesonderten zweiten Teil der Arbeit zusammengefaßt.
Im ersten Teil der Arbeit werden in der Reihenfolge:

- COS - Hydrolyse bei Anwesenheit von H_2S,

- COS - und CS_2 - Umwandlung in Waschmedien, die die Fortführung der Claus - Reaktion in flüssiger Phase erlauben,

- SO_x - und NO_x -Umsetzung mit H_2S unter Bedingungen der Rauchgasreinigung von Feuerungen mit fossilen Brennstoffen,

auf die durchgeführten Laboruntersuchungen gestützte Verfahrensvarianten beschrieben. Zudem werden im ersten Teil der Arbeit, um einen Vergleich zu ermöglichen, wesentliche Merkmale herkömmlicher Verfahren diskutiert.

T e i l 1

Beschreibung, auf die Ergebnisse durchgeführter Laboruntersuchungen, gestützter Verfahrensvarianten; sowie Angaben zu herkömmlichen Prozessen

1. Die Entfernung von Kohlenoxisulfid neben Schwefelwasserstoff

Die, in den zur Gaserzeugung verwendeten Rohstoffen, hauptsächlich Kohle, schweres Rückstandsöl, Benzin, usw., enthaltenen Hauptelemente C, H, O und S setzen sich bei allen Gaserzeugungsverfahren unabhängig von der Art des Rohstoffes zu den thermodynamisch stabilen Verbindungen CO, CO_2, H_2, H_2O, CH_4, H_2S und COS um. Maßgebend für die Anteile der schwefelhaltigen Komponenten ist das Gleichgewicht:

$$H_2S + CO_2 \rightleftharpoons H_2O + COS \qquad (1 - 1)$$

sowie die Hydrierung der Schwefelkomponente COS:

$$H_2 + COS \rightleftharpoons CO + H_2S \qquad (1 - 2)$$

Für Temperaturen zwischen 1000 und 1800 K ergeben sich Werte für die chemische Gleichgewichtskonstante (K_p) der Reaktion nach Gleichung (1 - 1) zu $1{,}8 \cdot 10^{-2}$ bzw. $11{,}5 \cdot 10^{-2}$, für die der Gleichung (1 - 2) zu $4{,}5 \cdot 10^{8}$ bzw. $6{,}5 \cdot 10^{8}$ (s. Teil 2/I), was bedeutet, daß das Gleichgewicht für Gleichung (1 - 1) weitgehend auf der Seite der Ausgangsstoffe, für Gleichung (1 - 2) auf der Produktseite liegt. So fallen etwa 95% des Schwefels unter den üblichen Reaktionsbedingungen (1350 - 1500° C) als H_2S, die restlichen 5% hauptsächlich als COS an. Für ein Synthesegas nach dem Koppers - Totzek - Verfahren wird z.B. folgende Zusammensetzung erhalten:

Tabelle 1: Typische Analysenwerte für ein Synthese - Rohgas auf Basis Kohle

Mol. - %						ppm V			
H_2	CO	N_2+Ar	CO_2	H_2O	H_2S	COS	NH_3	HCN	HCl
33,3	48,5	0,6	15,1	2,07	0,34	140	50	30	2

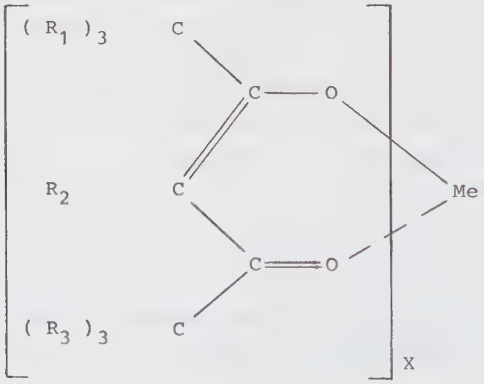
Weitere Rohgasdaten sind in [8, Bd. 14, S.421] tabelliert. Die höchsten Schwefelgehalte (1,2 Mol.-% H_2S, 800 ppmV COS) weisen danach, die nach dem Shell - Ölvergasungsverfahren erzeugten Rohgase aus Rückstandsölen auf.
Sollen Absorptions- oder Adsorptionsverfahren zur Gasreinigung verwendet werden, die zwar für H_2S über eine gute Aufnahmefähigkeit verfügen, COS jedoch nur mit einem erheblichen Mehraufwand zu entfernen vermögen, bemüht man sich, den im Gas enthaltenen Schwefel den Gasreinigungsstufen in Form von H_2S anzubieten. Bei Hydrierverfahren zur Umwandlung von Kohlenmonoxid oder dessen Hochtemperatur - Konversion, im Temperaturbereich zwischen 250 und 450°C, liegt das Gleichgewicht der Reaktion nach Gleichung (1 - 2) so günstig, daß Konvertgas - Endreinheiten, mit COS - Gehalten kleiner 1 ppmV erreicht werden können. Eine weitaus wichtigere Rolle, als die mit der Wassergasreaktion parallel laufende Hydrierung von organischen Schwefelverbindungen zu H_2S, spielt jedoch für Gase, die neben H_2 auch CO enthalten sollen, also keiner CO - Konvertierung unterworfen werden, die selektive Umwandlung von COS in H_2S. Man hat Katalysatoren entwickelt die inaktiv in Bezug auf die Wassergasreaktion sind, aber die Hydrolyse des COS nach der Gleichung:

$$COS + H_2O \rightleftharpoons H_2S + CO_2 \qquad (1 - 3)$$

ermöglichen. Hierfür haben sich reine Aluminiumoxidkatalysatoren durchgesetzt, die zwischen 250 und 350°C eine gute

Aktivität für die Umwandlung von COS besitzen. Da mit sinkender Reaktionstemperatur die Lage des Gleichgewichtes günstiger in Bezug auf H_2S liegt ($K_p^{300\,^oC} = 7 \cdot 10^2$, $U^{17ppm\ COS}_{max,\ stöch.} = 96{,}1\ \%$; $K_p^{100\ ^oC} = 6 \cdot 10^4$, $U^{17\ ppm\ COS}_{max,\ stöch.} = 99{,}6\ \%$, s. Teil 2/I) und die zur Gleichgewichtseinstellung erforderliche Wasserdampfmenge stark abnimmt, wird in dieser Arbeit die homogen katalysierte Hydrolyse von COS bei Temperaturen kleiner 100^oC untersucht.

Die Vielzahl der durchgeführten Untersuchungen in thermostatisierbaren Rührgefäßen (experimentelle Vorgehensweise s. Teil 2/III) zeigen, daß Wasser enthaltende, hochsiedende organische Flüssigkeiten (Siedepunkte ca. 300^oC, z.B. nach Tabelle 2) mit hohem Lösevermögen für H_2S und COS (s. Teil 2/II),[9] wie Glykole, Polyglykole, Polyglykoldialkylether (Selexol®) Oligoglykol-alkyl-isoalkylether (Sepasolv ® , Solvenon ®), Alkanolamine, Alkylalkanolamine, sowie Ether und Ester, z.B. der Phosphorsäure oder Phthalsäure, aber auch wäßrige Lösungen, selbst im saueren Bereich bei pH - Werten zwischen 1 und 6, hydrolisierend für COS werden, wenn man ihnen Salze der Metalle der Gruppe III A (nach dem IUPAC - Periodensystem der Elemente), der Lanthanidenreihe oder der Actinidenreihe zusetzt[67]. Als besonders geeignet erweisen sich Chelate der Form:



Me = Element der Gruppe III A des Periodensystems der Elemente (Sc, Y, La, Ac),der Lanthanidenreihe (Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), der Actinidenreihe (Th, Pa, U)

X = 3 bzw. 4

R_1, R_2, R_3 = Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-Rest, auch halogeniert; Wasserstoff

Die Chelatkomplexe können als solche dem Waschmedium zugesetzt werden, z.B. Lanthan(III)-2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionat ($La(thd)_3$), Praseodym(III)-2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionat ($Pr(thd)_3$), Ytterbium(III)-7,7-dimethyl-1,1,1,2,2,3,3-heptafluor-4,6-octandionat ($Yb(fod)_3$). Geeignete Komplexe können auch während des Waschprozeßes im Medium gebildet werden, so u.a. durch Einwirkung von Alkandionen z.B. Pentan 2,4-dion ($CH_3COCH_2COCH_3$) auf lösliche Salze z.B. auf $LaCl_3$, $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $La_2(SO_4)_3$, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Th(NO_3)_4 \cdot 6H_2O$, $Th(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$, usw. Werden bereits Lösungen von Alkalimetallsalzen zur Entfernung von Schwefelwasserstoff [41] verwendet, so wird deren Fähigkeit zur Einbindung von COS, durch eine weitere Zugabe der o.a. Chelatkomplexe zur Lösung, deutlich erhöht. Andererseits kann die Wirksamkeit der, bei Anwesenheit von zumindest zur Hydrolyse notwendigen Menge an Wasser, verwendeten chelatkomplexhaltigen Waschmedien dadurch gesteigert werden, daß man ihnen Salze der Alkalimetalle u.a. mit Thiocarbonsäuren zusetzt, z.B. Kalium - O - ethyldithiocarbonat ($(C_2H_5) - O - CSS)^- K^+$; $C_3H_5KOS_2$) [67] .

Tabelle 2: Stoffdaten ausgewählter Lösemittel

	Tri - n - butyl-phosphat (TBP)	Tetraethylen-glykoldime-thylether (TEGDME)	Pentaethylen-glykolmethyl-isopropylether (PEGMPE)	Polyethylen-glykol 400 (PEG 400)
Siedepunkt Kp [^{o}C]	$180_{0,03\,bar}$	290	310	300
Dampfdruck log p =-A/T + B, T [K] , p [mbar]	A: 3572,15 B: 9,3600	A: 3236,08 B: 8,7709	A: 3773,26 B: 9,3871	A: 8154,58 B: 15,47
Molgewicht [g/mol]	266	222	316	400
Dichte ρ_{20} [g/cm^3]	0,977	1,009	1,003	1,128
(10^4)·(d ρ/dt) [$g/cm^3 \cdot {}^{o}C$]	8,900	8,667	8,333	7,666
Viskosität [mPa·s] 40 / 60 / 80 / [^{o}C]	2,5/1,8/1,35	2,5/1,8/1,36	4,9/3,2/2,31	50,7/23,1/12,4
Gefrierpunkt [^{o}C]	-80	-22 bis -29	-25	+4
Flammpunkt [^{o}C]	160	151	190	245
Wasserlöslichkeit	0,6g/100g H_2O; 25 ^{o}C	mischbar	mischbar	mischbar
Wasserdampfdruck [mbar] mit xGew.-% H_2O		x = 2 20 40 60 80 ^{o}C 8 27 77 180	x = 3 0 20 50 ^{o}C 3 12 60	x = 0,1 105 ^{o}C 1013
Spez. Wärme c_p [KJ/kg ^{o}C]		1,88	1,94	1,87
Toxizität	(-)	keine	keine	LD_{50}^{Ratte} = 44 g/kg

In Tabelle 3 sind, nach einer Versuchsdauer von 100h, d.h. nach Abklingen der Sättigungsphase für CO_2 und H_2S, ermittelte Umsatzgrade für die COS - Einbindung und - Umwandlung in einer Auswahl unterschiedlich zusammengesetzter Kontaktmedien, bei einer Reaktionstemperatur von 80°C wiedergegeben. Hierzu ergibt sich, aus der Steigzeit der Blasen in der Flüssigkeitssäule ermittelt, die Verweilzeit des Gases im Waschmedium je Rührgefäß (s. Teil 2/III) zu ca. 2 Sekunden.

Zum Vergleich mit herkömmlichen COS - Umwandlungsprozessen [46] wird im folgenden die COS - Entfernung aus einem Gasgemisch der Zusammensetzung:

	CO	CO_2	H_2S	COS	H_2O	N_2
Mol.- %	47,0	15,0	1,2	0,08	0,1	36,62

mit Hilfe eines Kontaktmediums auf Basis Tetraethylenglykoldimethylether (TEGDME, Selexol ®) näher ausgeführt. Zur Bestimmung der Reaktionsordnung für die Hydrolysereaktion nach Glg. (1 - 3) mit Hilfe einer Doppelrührzelle (s.Teil 2/III, V_g = 520 cm^3, V_f = 200 cm^3) werden die in der Tabelle 4 aufgeführten Versuchsbedingungen eingestellt. Die Auftragung der zeit- und flächenbezogenen Stoffstromdichte $\dot{M}$ gegen den Grenzflächenpartialdruck $p^{\ddagger}$ in doppellogarithmischem Maßstab, ergibt eine Gerade mit der Steigung 1,0 (Abb. 1), woraus sich eine Reaktion 1. Ordnung bezüglich COS ableiten läßt. Eine Erhöhung der Katalysatormenge hat bei gleichem Grenzflächenpartialdruck eine Erhöhung der Stoffstromdichte zur Folge. Ein zusätzlicher Versuch, bei Verdopplung der flüssigkeitsseitigen Rührerdrehzahl auf 200 min^{-1}, zeigt keine Auswirkungen auf die Absorptionsgeschwindigkeit, sodaß die hydrodynamischen Effekte auf der Flüssigkeitsseite vernachlässigt werden können. Die Geschwindigkeitskonstante k_1 läßt sich aus den experimentellen Ergebnissen unter Zuhilfenahme folgender Stoffwerte: gasseitiger Diffusionskoeffizient

$$D_{g,COS}^{80^\circ C} = 1{,}38 \cdot 10^{-1}$$

Tabelle 3 Kohlenoxisulfid - Umwandlungsgrade in ausgewählten Kontaktmedien bei 80°C

a 300 ml Rührgefäß (s. Teil 2/III)
Porosität der Fritte: Por = 0; mittlerer Gasblasendurchmesser: d_b = 2 mm; Verweilzeit des Gases in der Flüssigkeitssäule ca. 2 sec.

Reaktionsmedium	Gehalt an COS im Trägergasstrom [Vol.-ppm]		Umsatz U [%]
	Eintritt	Austritt	
Wasser	1000	830	17,0
Wasser + 1 Gew.-% KOH	50000	32150	35,7
Wasser + 0,5 Gew.-% $C_3H_5KOS_2$	7000	2793	60,1
Wasser + 0,25 Gew.-% $Pr(thd)_3$	17000	5338	68,6
Wasser + 0,5 Gew.-% $Yb(fod)_3$	7000	2000	71,4
Wasser + 0,5 Gew.-% $C_3H_5KOS_2$ + 0,5 Gew.-% $La(thd)_3$ + 1 Gew.-% Acetylaceton	7000	539	92,3

Tabelle 3 Fortsetzung

b 10 Rührgefäße (à 250 ml) in Reihe geschaltet; Por = 1, mittlerer Gasblasendurchmesser 2,5 mm; Verweilzeit des Gases in den Flüssigkeitssäulen ca. 25 sec.; H_2S - Gehalt des Trägergasstromes: 3500 Vol.-ppm

Reaktionsmedium	COS - Konzentration [Vol.-ppm] Eintritt	Austritt nach 10. Rührgefäß	Umsatz [%]
Polyethylenglykol 400 (PEG 400) + 1 Gew.-% H_2O	100	89	11
PEG 400 + 1 Gew.-% H_2O + 1 Gew.-% KOH	100	63	37
PEG 400 + 1 Gew.-% H_2O + 1 Gew.-% K_2CO_3	100	61	39
PEG 400 + 1 Gew.-% H_2O + 1 Gew.-% K_2CO_3 + 0,5 Gew.-% $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ + 5 Gew. % Acetylaceton	100	6	94
PEG 400 + 1 Gew.-% H_2O + 0,5 Gew.-% $C_3H_5KOS_2$ + 0,25 Gew.-% $La(thd)_3$ + 2 Gew.-% Acetylaceton	100	0	100

Fortsetzung Tabelle 3

c 10 Rührgefäße (à 250 ml) in Reihe geschaltet;Por = 1, mittlerer Gasblasendurchmesser 2,5 mm;Verweilzeit des Gases in den Flüssigkeitssäulen ca. 25 sec.

Reaktionsmedium — Gehalt an Gasen im Trägergasstrom — Vol.-ppm H_2S: 3000 — CO_2: 17000 — ppm

		COS Austritt nach n. Rührgefäß				
	Eintritt	n = 2	4	6	8	10
Wasser,						
0,2 Gew.-%	120	110	106	94	64	39
$C_3H_5KOS_2$, 2	U[%]	8	12	22	47	67
Gew.-% $La(NO_3)_3$,	pH	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
6 Gew.-% Acetylaceton						

H_2S: 3500 — CO_2: 100000

		COS				
Triethylenglykoldimethylether,						
0,1 Gew.-%	350	215	140	64	38	17
$C_3H_5KOS_2$,33 Gew.-% H_2O,1 Gew.-%	U[%]	39	60	82	91	95
	pH	2	2	2,5	3,5	3,5
$LaCl_3$, 1 Gew.-% Acetylaceton						

H_2S: 3000 — CO_2: 50000

		COS				
Tetraethylenglykoldimethylether,						
33 Gew.-% H_2O,	140	110	82	48	27	5,3
0,7 Gew.-%	U[%]	22	42	66	81	96
$C_3H_5KOS_2$, 0,7 Gew.-% $La(NO_3)_3$,	pH	3,5	4,0	4,0	4,5	4,5
2 Gew.-% Acetylaceton						

Fortsetzung Tabelle 3

	H_2S: 3000 COS			CO_2: 170000	
Pentaethylenglykolmethylisopropylether, 33 Gew.-% H_2O, 0,1 Gew.-% $C_3H_5KOS_2$, 1 Gew.-% $La(NO_3)_3$, 2,5 Gew.-% Acetylaceton	n =	2	4	6	8	10
	120	109	72	65	32	12
	U[%]	10	40	46	73	90
	pH	3,0	4,0	4,5	5,0	6,0

	H_2S: 3000 COS			CO_2: 170000	
" +2 Gew.-% Triethanolamin	n =	2	4	6	8	10
	120	100	78	64	37	10
	U[%]	17	35	47	69	92
	pH	6	6	6,5	7	7

Tabelle 4 COS - Hydrolyse in TEGDME bei 80°C; Doppelrührzelle

Kontaktapparat: Doppelrührzelle (s. Teil 2/III, τ_g = 4,3 min, $\dot{V}_g$ = 7,2 l/h

Kontaktmedium: 96 Gew.-% TEGDME, 2 Gew.-% Acetylaceton, 2 Gew.-% Wasser und wechselnde Katalysatorkonzentration

Katalysator: gleiche Gewichtsteile $Pr(thd)_3$ - $C_3H_5KOS_2$

Versuch Nr.	COS - Konzentration [Vol.-ppm] t = 0 bis 20h $c_g^{Eintritt}$	t = 5 bis 20h $c_g^{Austritt}$	Katalysatorkonzentration Cata [Gew.-%]	Stoffstromdichte $\dot{M}$ [mol/cm^{2}s]	Grenzflächenpartialdruck p^* [bar]
1	1100	1010	0,5	$1,47 \cdot 10^{-10}$	$9,69 \cdot 10^{-4}$
2	4670	4360	0,5	$5,05 \cdot 10^{-10}$	$4,22 \cdot 10^{-3}$
3	7900	7300	0,5	$9,77 \cdot 10^{-10}$	$7,03 \cdot 10^{-3}$
4	890	817	1,0	$1,19 \cdot 10^{-10}$	$7,84 \cdot 10^{-4}$
5	4340	4020	1,0	$5,21 \cdot 10^{-10}$	$3,87 \cdot 10^{-3}$
6	7800	7110	1,0	$1,12 \cdot 10^{-9}$	$6,80 \cdot 10^{-3}$
7	1130	912	2,0	$3,55 \cdot 10^{-10}$	$8,13 \cdot 10^{-4}$
8	2340	1870	2,0	$7,66 \cdot 10^{-10}$	$1,66 \cdot 10^{-3}$
9	4720	3867	2,0	$1,39 \cdot 10^{-9}$	$3,48 \cdot 10^{-3}$

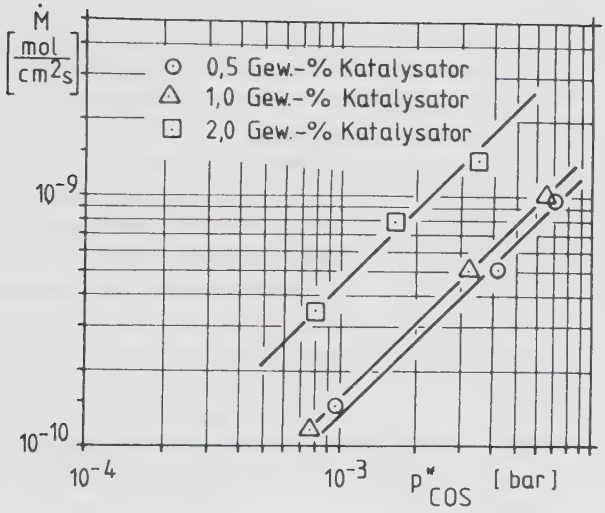


Abb. 1 Stoffstromdichte $\dot{M}$ als Funktion des Grenzflächenpartialdruckes p^{*}_{COS} (Daten Tab. 4)

cm^2/ s, Henryscher Koeffizient $H^{80^oC}_{COS} = 1{,}42 \cdot 10^{-4}$ mol/cm^3bar, zu $k^{80^oC}_{1,COS} = 3{,}6 \cdot 10^{8}$ s^{-1} abschätzen. Der flüssigkeitsseitige Diffusionskoeffizient errechnet sich zu $D^{80^oC}_{f} = 2{,}69 \cdot 10^{-5}$ cm^2 / s, die Hatta - Zahl [42]erreicht Werte gößer 3.

Diese Beobachtungen geben den Ausgangspunkt für ein mathematisches Modell. Mit den im Teil 2/IV gemachten Annahmen erhält man als Modellgleichung:

$$(1 / c_{COS,g})^{0,5} - (1 / c_{COS,g})_o^{0,5} = K/2\ a\ Cata^{0,5}\ t \qquad (IV - 15)$$

mit $(c_{COS,g})$, $(c_{COS,g})_o$ = Aus- und Eintrittskonzentration an COS im Gasstrom, K = Gesamtstoffübergangskoeffizient, a = spezifische Austauschfläche, Cata = Katalysatorkonzentration, $t = \tau$ = Verweilzeit. Die Auftragung der Versuchsergebnisse ($c_{COS,g}^{-0,5}$ gegen τ) zur COS - Hydrolyse in TEGDME (Tab. 5) ergibt durchwegs Geraden (Abb. 2). Diese Übereinstimmung zwischen den zu erwartenden und den experimentellen Ergebnissen des Modells führt zu einer wichtigen Schlußfolgerung. Soweit im Modell nur die physikalischen Eigenschaften der Komponenten wirksam sind und unter Ausschluß der Größen, die von den im Apparat herrschenden hydrodynamischen Voraussetzungen bedingt sind, können sowohl Extrapolationen, als auch die für industrielle Anlagen nötigen Kalkulationen, auf der Grundlage der spezifischen Austauschfläche des Systems durchgeführt werden. Nach Alper [47] ergibt sich eine Beziehung zur Simulation (Teil 2/IV) zu:

$$\varepsilon_f/a = \varepsilon_{f_m}/a_m = V_m/A_m \qquad (IV - 23)$$

mit ε_f = Holdup der Flüssigkeitsphase, a = spezifische Austauschfläche, V_m = Flüssigkeitsvolumen (Holdup) im Labormodell, A_m = Phasengrenzfläche im Labormodell; gleichbedeutend, daß das Verhältnis von Phasengrenzfläche zu Flüssigkeitsvolumen im Labormodell und in der Industriekolonne gleich sind. Für die hier vorgegebene Labor - Füllkörperkolonne mit einer lichten Weite von 40 mm, befüllt mit Raschig - Ringen der Abmessung 5 x 5 mm (Porosität: 0,545) und einer Packungshöhe von 1000 mm entspricht ein Gasstrom von 100l/h, bei einer Flüssigkeitsbeaufschlagung (80°C; TEGDME - 2 Gew.-% H_2O) im Gegenstrom von 60l/h, 80% der Flutbelastung. Das von der Flüssigkeit eingenommene freie Säulenvolumen errechnet sich gemäß den Ausführungen im Teil 2/III zu:

Tabelle 5 : Versuchsbedingungen und Ergebnisse zur COS - Hydrolyse in TEGDME; Labor - Füllkörperkolonne

Kontaktmedium: 96 Gew.-% TEGDME, 2 Gew.-% Acetylaceton, ca. 2 Gew.-% Wasser
Katalysator: 2 Gew.-%, zu gleichen Teilen $Pr(thd)_3$ - $C_3H_5KOS_2$

Syst. Nr.	Temp. [°C]	Gas-durchsatz $\dot{V}_g$ [l/h]	Verweil-zeit τ[s]	COS - Konzentration am Eing. [ppm]	am Ausgang [ppm]	Um-satz [%]	$\sqrt{(1/c_{COS,g})}$ [$ppm^{-0,5}$]	Gesamtver-suchsdauer [h]
1	60	12,5	34,5	12,0	5,48	54	0,43	48
2	60	25	27,8	12,0	5,98	50	0,41	62
3	60	50	21,1	12,0	6,84	43	0,38	117
4	60	100	14,2	12,0	7,44	38	0,37	166
5	80	12,5	33,8	120	9,60	92	0,32	217
6	80	25	27,3	120	12,76	89	0,28	356
7	80	50	20,5	120	16,00	87	0,25	519
8	80	100	13,6	120	20,66	83	0,22	585
9	80	12,5	33,8	800	20,80	97	0,22	703
10	80	25	27,3	800	27,70	96	0,19	827
11	80	50	20,5	800	44,44	94	0,15	1062
12	80	100	13,6	800	69,44	91	0,12	1158
13	100	12,5	33,5	360	21,60	94	0,21	1296
14	100	25	26,8	360	34,60	90	0,17	1321
15	100	50	19,9	360	59,17	84	0,13	1490
16	100	100	13,2	360	100,00	72	0,10	1633

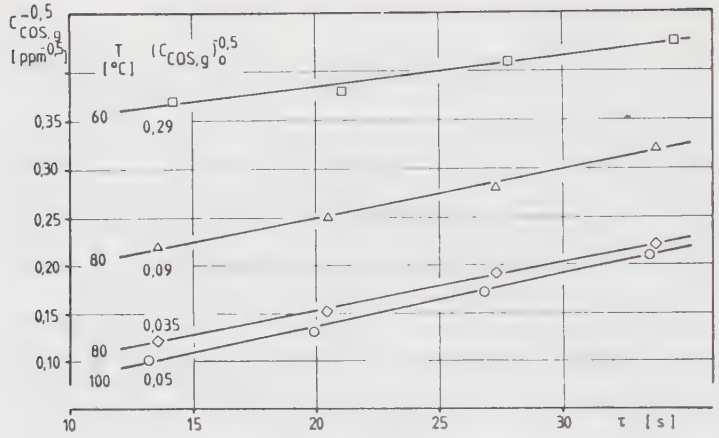


Abb. 2 COS - Hydrolyse in TEGDME; $c_{COS,g}^{-0,5}$ als Funktion der Verweilzeit

$$V_m = f \times V_{fr} = 2{,}575 \times 10^{-4}\ m^3 \quad . \qquad (III - 15)$$

Die Phasengrenzfläche des Labormodells A_m ergibt sich, mit der spezifischen Füllkörperoberfläche $a_m = 1250\ m^2/m^3$ und dem Leerrohrvolumen der Säule $V_s = 1{,}26 \times 10^{-3}\ m^3$, zu:

$$A_m = a_m \times V_s = 1{,}57\ m^2$$

Zum Verfahrensvergleich wird angenommen, daß $\dot{V}_g = 70000\ Nm^3$ Rohgas pro Stunde, bei 40 bar und 80°C zur Bearbeitung anfallen. Die Füllkörperpackung soll aus 25 x 25 mm Steinzeugringen bestehen ($a = 195\ m^2/m^3$). Damit ergibt sich ein Flüssigkeits - Holdup von

$$\varepsilon_f = 2{,}575 \times 10^{-4}\ m^3 \times 195\ m^2/m^3 \ / \ 1{,}57\ m^2 = 32\ Ltr./m^3 \ ,$$

der bei einer Berieselungsstärke von ca. 10 m^3/m^2 h erreicht wird. Aus dem Arbeitsblatt zur Bestimmung der Flutgrenze nach Mersmann [48] ergibt sich ein zugehöriger Druckverlust von 9 mbar/m und eine Gasgeschwindigkeit w_g von 0,3 m/s, bei einer gemittelten Gasdichte von 32 kg/m^3.
Mit $D_K = (4\dot{V}_g' / w_g \pi 3600)^{0,5}$ errechnet sich ein Kolonnendurchmesser von 1,65 m und mit einer Verweilzeit τ = 30 Sekunden eine Packungshöhe $H = w_g \cdot \tau$ von 9 m. Fügt man eine solche bei 80°C mit einem Waschmedium auf der Basis TEGDME arbeitende Sorptionskolonne an Stelle des bei 260°C arbeitenden Hydrolyse - Reaktors (1) in das konventionelle Verfahren [46] (Abbildung 3) ein, so wird neben einer Verringerung der benötigten Kühlwassermenge (2) eine drastische Verringerung des Heizdampfbedarfes (3) erreicht. Während beim konventionellen Verfahren ca. 10000 kg/h Kondensat (4) zurückgeführt werden, werden zur Wasserdampfsättigung des Gasstromes nach dem Verfahren dieser Arbeit lediglich 650 kg/h Wasser benötigt (Tab. 6).
Dunlap und Galstaun [46] geben, für ein verbessertes Verfahren mit H_2S - Vorabscheidung, eine zu verdampfende Wassermenge von ca. 3100 kg/h an und beziffern die damit verbundene Kostenersparnis, im Vergleich zum konventionellen Verfahren, bereits auf 271000 Dollar pro Jahr.
Verluste an TEGDME, errechnet aus den Phasengleichgewichten, treten in der Konzeption des hier vorgestellten Verfahrens analog Abbildung 3, für die Reinigung von 70000 Nm^3/h Rohgas, bei Vorkühlung des Gases für den Selexol - Prozess auf 25°C, in der Größenordnung von lediglich 1 kg/h auf.

Tabelle 6 : Materialbilanz zu COS - Hydrolyse - Verfahren

Ein- und austretende Ströme in [kmol / h]

Komponente	Gas-Feed	Konventionelles Verfahren [46] Reaktor (260 °C)		Verbessertes Verfahren [46] Reaktor (260 °C)		diese Arbeit Reaktivsorptions-Kolonne (80 °C)		Beladung des Kontaktmediums (80 °C)
		Eingang	Ausgang	Eingang	Ausgang	Eingang	Ausgang	
H_2S	36,2	36,4	38,7	8,9	10,7	36,2	35,8	2,7
COS	2,3	2,3	0,0	1,8	0,0	2,3	0,0	
CO_2	454,2	456,5	458,8	492,9	494,7	454,5	448,6	8,2
H_2O	3,1	578,9	576,6	174,1	172,3	35	32,7	
H_2	1075,1	1076,7	1076,7	1078,6	1078,6	1075,3	1075,3	
N_2	25,6	25,6	25,6	25,8	25,8	25,6	25,6	
CO	1424,3	1424,3	1424,3	1435,4	1435,4	1422,0	1421,0	1,0
CO_2	6,1	6,1	6,1	6,1	6,1	6,1	6,1	
Total	3024,3	3606,8	3606,8	3223,6	3223,6	3057,0	3045,1	11,9

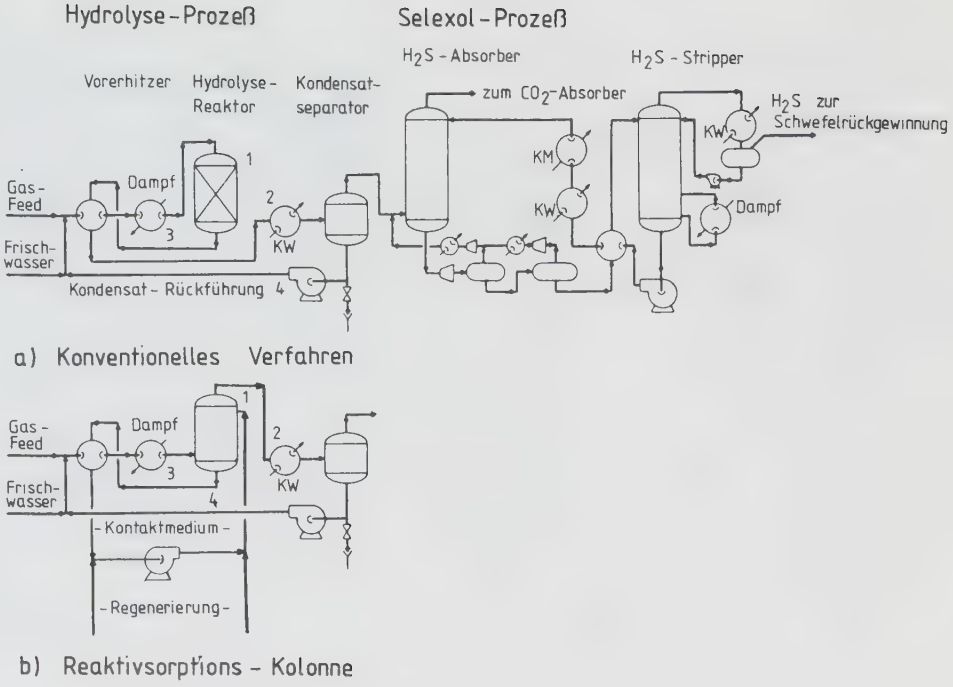


Abb. 3 COS - Hydrolyse- und Waschsystem

2. Die Entfernung von Kohlenoxisulfid und Schwefelkohlenstoff neben Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid aus Claus - Gasen

Der, bei der Regeneration beladener Sorbentien der Synthesegas-, Koksofengas-, Erdgas- und Raffineriegas - Reinigung, in konzentrierter Form anfallende Schwefelwasserstoff kann nach dem Claus - Verfahren [8, Bd. 21, S. 9] (schematische Darstellung s. Abb. 4) zu Elementarschwefel verarbeitet werden:

$$2\ H_2S_{(g)} + SO_{2(g)} \rightleftharpoons 2\ H_2O_{(g)} + 3/2\ S_{2(g)} \qquad (2-1)$$
$$\Delta H_{(400)} = 47{,}5\ kJ$$

Die Oxireduktion (Tab. 8 und Teil 2:Tab. I - 1) findet dabei zum Teil in der Brennkammer (1) des Claus - Kessels (2) selbst statt, in der ein Teil des Schwefelwasserstoffes in Schwefeldioxid überführt wird:

$$3\ H_2S + 3/2\ O_2 \longrightarrow 2\ H_2S + SO_2 + H_2O$$

Die Umsetzung des Schwefelwasserstoffes zu Elementarschwefel liegt bei 50 bis 70%, je nach H_2S - Gehalt des Reichgases. Diese Gasphasenreaktion wird in den Reaktoren der nachgeschalteten, katalytischen Stufen fortgesetzt, wobei der entstandene Schwefel in Zwischenstufen kondensiert und ausgeschleust wird. Die Reaktion ist exotherm und somit der Umsatz einer katalytischen Stufe durch die Temperatur begrenzt. Für ein Gas welches nach Verlassen der Brennkammer 10 bis 15% saure Gase ($H_2S + SO_2$) enthält, werden in zwei hintereinander geschalteten Stufen Umsätze zwischen 91 und 95% erreicht. Eine dritte katalytische Stufe erhöht den Umsatz auf ca. 97%. Zur Begrenzung des SO_2 - Ausstoßes der Nachverbrennung wird somit eine weitere Behandlung des Tailgases notwendig.
In den Reichgasen wird Schwefelwasserstoff von Kohlendioxid begleitet und gegebenenfalls zu gewissen Anteilen von Kohlen-

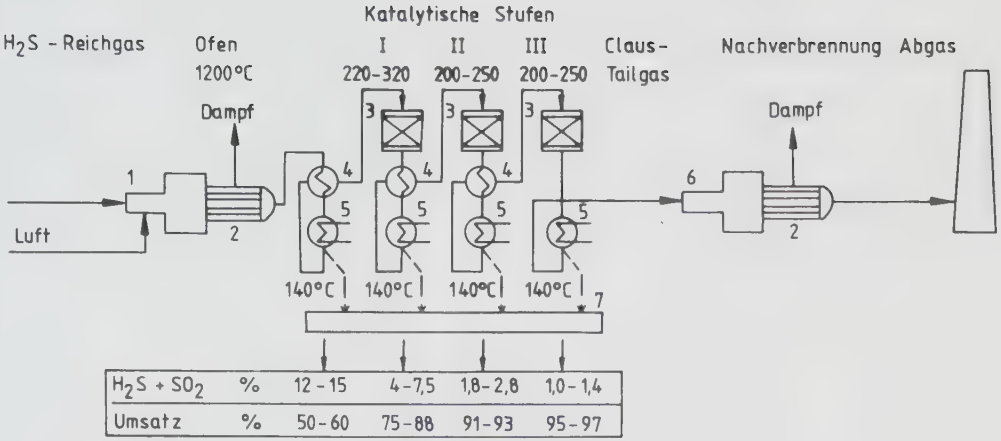


Abb. 4 Schematische Darstellung des Claus - Verfahrens

1 Brenner, 2 Kessel, 3 Claus - Reaktoren, 4 Wärmetauscher,
5 Kondensator, 6 Nachverbrennungs - Einheit, 7 Schwefelgrube

wasserstoffen, vor allem Methan. Diese Begleitsubstanzen bilden bei den hohen Temperaturen in der Brennkammer (ca. 1200°C) Schwefelkohlenstoff und Kohlenoxisulfid:

$$CO_2 + H_2S \rightleftharpoons COS + H_2O$$
$$CH_4 + 2S_2 \rightleftharpoons 2H_2S + CS_2$$

Nach der Abkühlung der Brenngase im Abhitzekessel auf ca. 600 K enthält das Reaktionsgas z.B. 0,6 Vol.-% CS_2 und 0,8 Vol.-% COS bei einem Claus - Gas mit 19 Vol.-% CO_2, 5 Vol.-% CH_4, 5 Vol.-% H_2O, 1 Vol.-% N_2 und 70 Vol.-% H_2S [51]. Diese Anteile werden über den nachfolgenden Kontakten mit dem im Prozeß gebildeten Wasser, jedoch nur unvollständig, nach den Reaktionen:

$$CS_2 + H_2O \rightleftharpoons COS + H_2S \qquad (2 - 2)$$
$$COS + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2S \qquad (1 - 3)$$
$$\overline{CS_2 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2S} \qquad (2 - 3)$$

zu Schwefelwasserstoff hydrolysiert und in der Claus - Reaktion zu elementarem Schwefel umgesetzt. So enthält das Tailgas nach dem zweiten Claus - Reaktor noch bis zu 0,3 Vol.-% COS und 0,2 Vol.-% CS_2 (Tab. 7). Beide Nebenprodukte müssen jedoch weiter umgesetzt werden, um die zulässigen Emissionsgrenzwerte für die Gesamtschwefelmenge nicht zu überschreiten.

2.1. Claus - Reaktion in flüssiger Phase

Möchte man zur weiteren Behandlung der Claus - Tailgase, ebenfalls die Reaktion nach Gleichung (2 - 1) ausnützen, so ist die Reaktionstemperatur weiter abzusenken. Dabei ist die Bildungsreaktion flüssigen Schwefels im Temperaturbereich knapp über dem Schwefelschmelzpunkt (119 °C) zu berücksichtigen,

Tabelle 7 Tailgas nach Claus - Reaktoren

Typische Analysenwerte [Mol.-%]

	nach 2. Reaktor [56]	nach 3. Reaktor [56]	nach 2. Reaktor [d.A.]
H_2S	0,8	0,44	1,09
SO_2	0,4	0,22	0,54
S	0,37	0,37	-
COS	-	-	0,30
CS_2	-	-	0,20
H_2O	37,24	37,67	22,30
N_2	57,81	57,92	2,83
CO	1,24	1,24	0.61
CO_2	0.61	0,61	72,25

$$3/2\ S_{2(g)} \rightleftharpoons 3/\bar{\nu}\ S_{\bar{\nu}(g)}$$

$$3/\bar{\nu}\ S_{\bar{\nu}(g)} \rightleftharpoons 3/\bar{\nu}\ S_{\bar{\nu}(f)}$$

$\bar{\nu}$ = mittlere Atomzahl im Molekül.

Nach Angaben von Chao [52] und Dampfdichtemessungen von Braune, Peter und Neveling [53] liegt bei 110 - 130°C der Wert von $\bar{\nu}$ zwischen 7 und 8, sowohl im flüssigen als auch gasförmigem Zustand. Im folgenden wird die Bildung von Cyclooctaschwefel S_8 angenommen:

$$3/2\ S_{2(g)} \rightleftharpoons 3/8\ S_{8(f)} \qquad (2-4)$$

$$\Delta H_{(400)} = -182{,}5\ kJ$$

Die beiden Beziehungen (2 - 1) und (2 - 4) liefern für die Bildung flüssigen Schwefels das Ergebnis:

$$2\ H_2S_{(g)} + SO_{2(g)} \rightleftharpoons 2\ H_2O_{(g)} + 3/8\ S_{8(f)} \qquad (2-5)$$

$$\Delta H_{(400)} = -135{,}0\ kJ$$

was bedeutet, daß bei Temperaturen unterhalb des S_2 - Kondensationspunktes von 718 K mit abnehmender Temperatur der Umsatz (Tabelle 8) zu elementarem Schwefel vollständiger wird, weil der Schwefel zu größeren Molekülen polymerisiert und der Partialdruck des S_2 geringer wird. An heterogenen Kontakten bewirkt kondensierender Schwefel einen Verlust an Aktivität. Dies wird bei Katalysatoren, die in einer flüssigen Phase gelöst sind nicht beobachtet. Es sind deshalb eine Reihe von Systemen entwickelt worden, in denen Lösungsmittel und Katalysator [12; 8, Bd. 21] geeignet sind die Reaktion (2 - 5) bei tiefen Temperaturen stattfinden zu lassen.

Da Schwefelsuspensionen jedoch ausserordentlich schwierig zu trennen sind, wird allgemein bei Temperaturen von 120 bis 135°C gearbeitet, um das Ausscheiden von flüssigem Schwefel zu ermöglichen. Lösemittel, die auf Grund ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften solche Betriebstemperaturen zulassen [9], sind u.a. Polyethylenglykole [54] oder Polyethylenglykol 400 - Tricyclodecandiol - Gemische (PEG 400 - TCD) [12]. Letztere weisen, neben einer hohen Lösefähigkeit für polare Gase (Teil 2/II), eine stabilisierende Wirkung auf die als Katalysatoren verwendeten Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle mit Carbonsäuren [12, 54] und Thiocarbonsäuren [67] auf. In Abbildung 6 ist der zeitliche Verlauf des H_2S- und SO_2 - Umsatzgrades der Oxireduktion (2 - 5) dargestellt, wie er in einer Labor - Füllkörperkolonne (Abb. T2/III - 2, d_K = 5 cm, h_K = 50 cm, $d_p^{Raschig}$ = 5 x 5 mm, $\dot{V}_g$ = 100 Nl/h, $\dot{V}_f$ = 50 l/h) in Abhängigkeit der Zusammensetzung einer Auswahl an Kontaktmedien auf Basis PEG 400 (Tab. 10) gemessen wurde. Der in die Kolonne eintretende Gasstrom enthielt1 Vol.-% H_2S und 0,5 Vol.-% SO_2 im Inertgas Stickstoff. Die Befeuchtung der Gasphase erfolgte bei 40°C, wobei sich ein Wasserdampfgehalt von 2,4 Vol.-% in der Gasphase und eine entsprechende Konzentration in der Flüssigphase von ca.

Tabelle 8 Gleichgewichtskonstante K_p und maximaler Umsatz $U^{i}_{max,\ stöch.}$ der Claus - Reaktion

Reaktion (2 - 1) $2\ H_2S_{(g)} + SO_{2(g)} \rightleftharpoons 2\ H_2O_{(g)} + 3/2\ S_{2(g)}$

Temperatur [K]

	300	400	500	600	800	1000
K_p	$7{,}7 \cdot 10^{-6}$	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$	$1{,}7 \cdot 10^{-2}$	$1{,}0 \cdot 10^{-1}$	1,38	6,57
$U^{4000\ ppm\ SO_2}_{max.,\ stöch.}$ [%]	6,0	22	34	52	71	80

Reaktion (2 - 5) $2\ H_2S_{(g)} + SO_{2(g)} \rightleftharpoons 2\ H_2O_{(g)} + 3/8\ S_{8(f)}$

K_p		$2{,}6 \cdot 10^{11}$	$8{,}3 \cdot 10^{7}$	$6{,}0 \cdot 10^{4}$
$U^{4000\ ppm\ SO_2}_{max.,\ stöch.}$ [%]		99,99	99,60	99,45

Tabelle 9 Claus - Reaktion in PEG 400 bei 125°C, Doppelrührzelle

Kontaktapparat: Doppelrührzelle (s. Teil 2/III, τ_g = 4,3 min, $\dot{V}_g$ = 7,2 l/h, V_f = 200 cm^3 , $n_g = n_f$ = 100 U/min)

Kontaktmedium: PEG 400 - 10 Gew.-% Tricyclodecandimethylalkohol - 2 Gew.-% Lithiumpropionat, mit H_2S bzw. SO_2 vorgesättigt

Versuch Nr.	Konzentration in der Gasphase [Vol.-ppm] Eintritt t = 0 - 70 h		Austritt t = 20 - 70 h		Stoffstromdichte $\dot{M}$ [mol/cm^2s]	Grenzflächenpartialdruck p^* [bar]
	SO_2	H_2S	SO_2	H_2S		
1	1300	1020	950	860	$5{,}05 \times 10^{-10}$	$8{,}75 \times 10^{-4}$
2	2700	1100	2000	900	$1{,}01 \times 10^{-9}$	$1{,}85 \times 10^{-3}$
3	4400	1130	3630	880	$1{,}61 \times 10^{-9}$	$3{,}46 \times 10^{-3}$
4	9900	1220	8900	900	$4{,}44 \times 10^{-9}$	$8{,}70 \times 10^{-3}$
5	1300	1020	950	860	$2{,}30 \times 10^{-10}$	$8{,}53 \times 10^{-4}$
6	1330	4320	910	3600	$1{,}04 \times 10^{-9}$	$3{,}57 \times 10^{-3}$

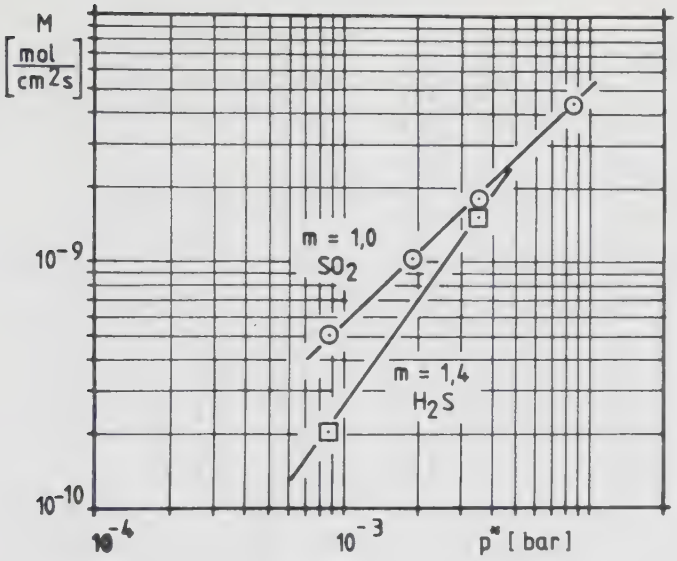


Abb. 5 Stoffstromdichte $\dot{M}$ als Funktion des Grenzflächenpartialdruckes $p^{\ddot{}}_{SO_2}$ bzw. $p^{\ddot{}}_{H_2S}$ (Daten Tab. 9)

0,2 Gew.-% H_2O in PEG 400 - TCD - Gemischen (9 : 1 Gewichtsteile), bei einem Betriebsdruck von 1,2 bar einstellte. Die zwischen 60 und 80% beginnenden Kurven im Umsatz - Zeit - Diagramm für die Gase H_2S bzw. SO_2 knicken schon nach relativ kurzer Zeit ab und streben einem stationären Endwert von ca. 10 bis 20% zu (System Nr. 1 mit 3 in Abb. 6 und Tab. 10). Die Reaktionsgleichung (2 - 5) stellt eine starke Vereinfachung der tatsächlichen Verhältnisse dar. In Wirklichkeit laufen eine Vielzahl von Nebenreaktionen in der Flüssigphase synchron ab, u.a. die Bildung von Polysulfiden

$$S^{2-} + S^{o}_{x} \rightleftharpoons S^{2-}_{x+1}$$ und

Tabelle 10 Umsatzgrade der Claus - Reaktion in Abhängigkeit von der Versuchsdauer in einer Labor - Füllkörperkolonne bei 125 °C und einer Verweilzeit der Gase in einer berieselten 5 x 5 mm Raschig - Ring - Schüttung von 14 sec.

Gas: 1 Vol.-% H_2S und 0,5 Vol.-% SO_2 in N_2 am Kolonneneintritt

		Versuchsdauer [h]										
Kontaktmedium		2,5	5	10	20	40	80	120	160	200	250	350
1 Polyethylenglykol 400	U_{H_2S} [%]	65,5	66,8	60,9	28,0	19,5	12,7					
(PEG 400)	U_{SO_2} [%]	74,1	78,7	60,5	27,5	18,5	11,5					
2 PEG 400 + 2 Gew.-% Lithiumpropionat	U_{H_2S} [%]	75,5	74,0	70,8	67,0	49,3	16,7					
	U_{SO_2} [%]	75,0	73,2	69,4	63,1	43,2	16,7					
3 PEG 400 + 10 Gew.-% Tricyclodecandimethylalkohol (TCD) + 2 Gew.-% Lithiumpropionat	U_{H_2S} [%]	78,6	77,1	73,8	71,0	69,2	24,8					
	U_{SO_2} [%]	79,6	77,8	73,9	70,5	69,5	25,7					

Fortsetzung Tabelle 10

Kontaktmedium		Versuchsdauer [h] 2,5	5	10	20	40	80	120	160	200	250	350
4 PEG 400 + 10 Gew.-% TCD - Vorsättigung mit H_2S + SO_2 - " + 2 Gew.-% Lithiumpropionat	U_{H_2S}[%]	68,5	66,8	61,4	52,3	88,5	79,3	22,7	100	98,1	80,5	23,0
	U_{SO_2}[%]	76,2	73,3	68,0	57,1	100	100	99,1	88,0	100	91,2	21,4
5 PEG 400 + 10 Gew.-% TCD + 2 Gew.-% Lithiumpropionat + 2 Gew.-% Chromacetat	U_{H_2S}[%]	56,5	67,4	80,6	86,0	80	72,8	68,4	66,3	65,2	64,9	64,1
	U_{SO_2}[%]	60,5	72,0	89,2	95,1	89,9	83,0	79,0	77,0	75,8	74,9	74,7

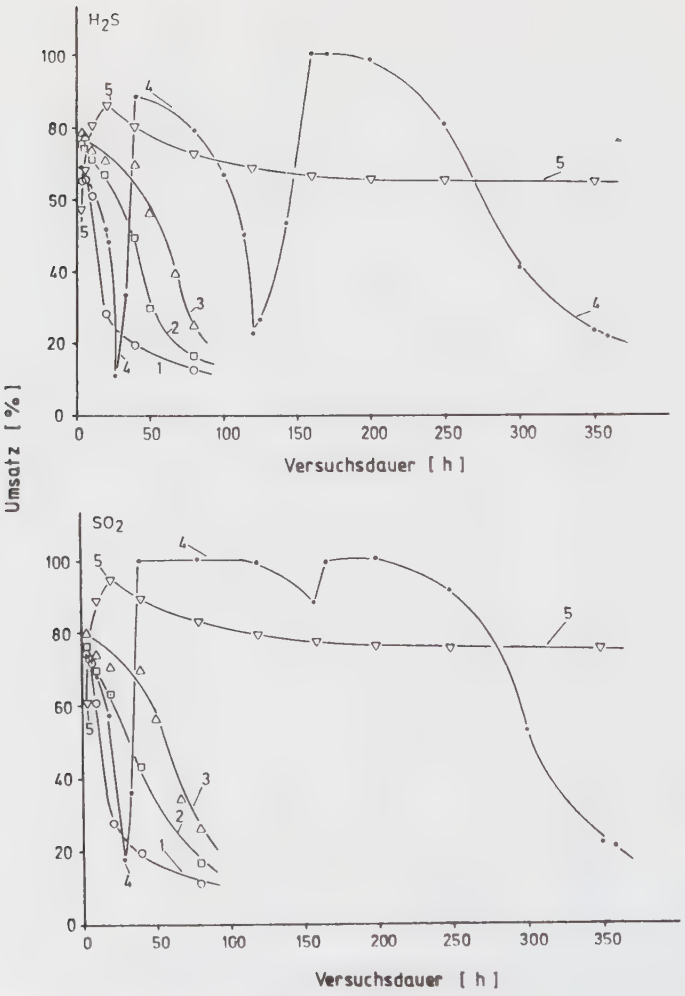


Abb. 6 Umsatzgrade der Claus - Reaktion in Abhängigkeit von der Versuchsdauer (Systeme 1 mit 5 der Tabelle 10)

die Bildung von Polythionsäuren

$$a\ H_2S + b\ SO_2 \rightleftharpoons H_2S_xO_6 + c\ H_2O \quad .$$

Letztere Reaktion wird als Wackenroder - Reaktion bezeichnet und tritt in Lösungen auf, die Sulfite, Thiosulfate und Sulfide enthalten. Sie führt zu einem erheblichen Rückgang des Umsatzes von H_2S und SO_2 zu elementarem Schwefel.
Der Mechanismus der Reaktion zwischen H_2S und SO_2 in einer Flüssigkeit beruht a) auf der Bildung von Verbindungen zwischen H_2S und dem flüssigen Medium durch Wasserstoffbrücken, b) der Abspaltung von HS^- - Ionen aus den Additionsverbindungen und c) der Reaktion zwischen SO_2 oder seiner Additionsverbindungen [12] und dem HS^- - Ion [55]. Das Waschmedium sollte deshalb als Brönsted Base in Bezug auf H_2S wirken.
Bei Verwendung organischer Medien bewirkt ein geringer Zusatz von Wasser, auf Grund der starken Neigung zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken, eine Beschleunigung des Reaktionsablaufes [55]. Sinkt nun der pH-Wert des flüssigen Kontaktmediums infolge der Protolyse der Polythionsäuren, so hat dies zur Folge, daß die Bildung der Additionsverbindungen des H_2S mit der Flüssigkeit und die Abspaltung des reaktiven HS^- - Ions aus den Additionsverbindungen zurückgedrängt wird, was bewirkt, daß der Umsatz des SO_2 mit H_2S im flüssigen Medium zu Elementarschwefel absinkt.
Die durchgeführten Laboruntersuchungen zeigen, daß durch Zusatz geeigneter in der Flüssigphase löslicher Salze dem Umsatzrückgang entgegengewirkt werden kann. Als geeignet erweisen sich die Metallsalze schwacher Säuren, da nach deren Dissoziation einerseits das Metallkation im flüssigen Medium leicht solvatisiert wird, z.B. durch Komplexierung über die freien Elektronenpaare der Ethersauerstoffatome von Polyglykolen

$$HOCH_2(CH_2\bar{O}CH_2)_nCH_2OH$$
$$\downarrow$$
$$Me^+\ X^-$$

andererseits das Anion als Protonenakzeptor wirkt. So steigt nach Zugabe z.B. von Lithiumpropionat (System 4 in Abb. 6 und Tab. 10) zum 30 Stunden mit H_2S und SO_2 vorgesättigten Kontaktmedium der auf etwa 30% abgesunkene Umsatzgrad für SO_2 steil an und erreicht einen Wert von 100%, der über längere Zeit aufrechterhalten wird. Im Gegensatz dazu zeigt die Umsatz/Zeitkurve für H_2S einen oszillierenden Verlauf, was durch ein pH - Wert abhängiges Wechselspiel zwischen Bildung und Zerfall von Polysulfiden erklärbar ist. Nach einer Versuchsdauer von ca. 200 Stunden geht der Umsatz stetig zurück, da einerseits die freien Säuren (z.B. Propionsäure, Kp = 141°C) ausgasen, zum anderen die Kationen als Sulfate in der Zwischenschicht flüssiger Schwefel / organische Phase angereichert werden.

Der Säureverlust kann durch Verwendung von Monosalzen mit dem Lösemittel teilveresterter Polycarbonsäuren (z.B. o - Phthalsäure [54]) begrenzt, der Kationenverlust durch ständige Dosierung wäßriger Salzlösungen ausgeglichen werden. Als besonders wirksam erwies sich ein amorpher Chrom - III - acetat - Komplex (System 5 in Abb. 6 und Tab. 10), dessen Darstellung und Eigenschaften im Anhang beschrieben werden.

Die Geschwindigkeitskonstante k_2 bezüglich H_2S, läßt sich aus den experimentellen Ergebnissen (S. 31, Abb. 5) und unter Zuhilfenahme der Stoffwerte: gasseitiger Diffusionskoeffizient $D_{g,\,H_2S}^{125^oC} = 2{,}19 \cdot 10^{-1}$ cm²/s, Henryscher Koeffizient $H_{H_2S}^{125} = 5{,}84^2 \cdot 10^{-5}$ mol/cm³ bar, zu $k_{2,\,H_2S}^{125^oC} = 10^6$ cm³/mol s abschätzen. Der flüssigseitige Diffusionskoeffizient errechnet sich zu $D_{f,\,H_2S}^{125^oC} = 2{,}14 \cdot 10^{-5}$ cm²/s und die Hatta - Zahl [42] erreicht Werte größer 3. Mit den im Teil 2/IV gemachten Annahmen zur Fortführung der Claus - Reaktion in flüssiger Phase erhält man als Modellgleichung:

$$\left(1/C_{H_2S,g} \right) - \left(1/C_{H_2S,g} \right)_o = K \cdot a \cdot Cata^{0,5} \cdot t \quad \text{(IV - 15)}$$

mit $\left(C_{H_2S,g} \right)_o$, $\left(C_{H_2S,g} \right)$ = Ein- und Austrittskonzentration

an H_2S im Gasstrom, K = Gesamtstoffübergangskoeffizient, a = spezifische Austauschfläche, Cata = Katalysatorkonzentration, t = τ = Verweilzeit. Die Versuchsergebnisse ($c_{H_2S,g}^{-1}$ gegen τ), wie sie zur Claus - Reaktion (z.B. in einer PEG 400 - TCD - Mischung, s. Tab. 11) in einer Labor-Füllkörperkolonne erhalten werden, lassen sich als eine Gerade darstellen (Abb. 7). Somit können die Berechnungen zur Auslegung einer industriellen Anlage, wie in Kapitel 1 und in Teil 2/IV dargelegt, auf der Grundlage der spezifischen Austauschfläche des Systems durchgeführt werden.

Tabelle 11

Versuchsbedingungen und Ergebnisse zur Claus - Reaktion in einer PEG 400 - Tricyclodecandimethylalkohol - Mischung, bei 125°C nach einer Versuchsdauer von 100 h.

Kontaktmedium: 90 Gew.-% PEG 400
10 Gew.-% TCD - Alkohol DM

Katalysator : 2 Gew.-% Lithiumpropionat
4 Gew.-% Chrom - III - acetat

Eingangszusammensetzung der Gasphase:
$(c_{g,H_2S})_o$ = 2 Vol.-%, $(c_{g,SO_2})_o$ = 1 Vol.-%, $(c_{g,H_2O})_o$ = 2,4 Vol.-% , Rest Stickstoff

Gasdurchsatz $\dot{V}_g$	Verweilzeit τ	Konzentration im austretenden Gasstrom c_{g,H_2S}	c_{g,SO_2}	Umsatz H_2S	SO_2	$(c_{g,H_2S})^{-1}$
[l/h]	[sec]	[Vol.-%]		[%]		$[mol/l]^{-1}$
12,5	33,5	0,28	0,138	86,0	86,2	7852
25	26,8	0,31	0,156	84,5	84,4	7168
50	19,9	0,36	0,177	81,9	82,3	6199
100	13,2	0,41	0,190	79,5	81,0	5463

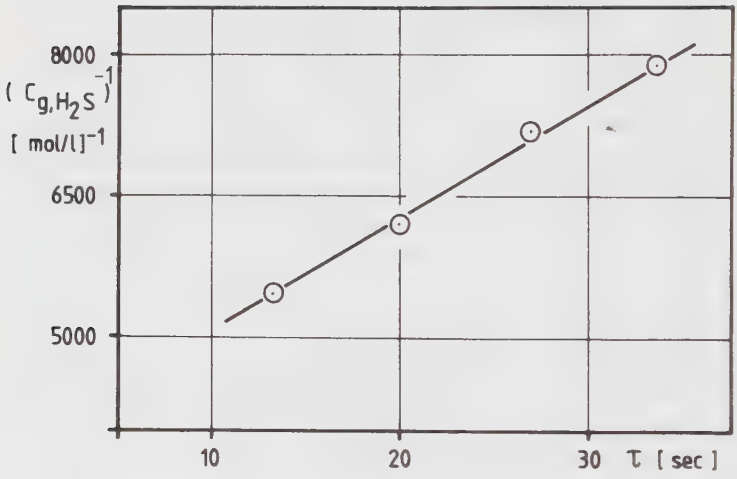


Abb. 7 (c_{g,H_2S})$^{-1}$ als Funktion der Verweilzeit

2.2 Hydrolyse - Reaktionen

In Kapitel 1 ist dargelegt, daß Kohlenoxisulfid gemäß der Gleichung (1 - 3) mit stöchiometrischen Mengen an Wasser in organischen Flüssigkeiten umgesetzt wird, die Salze der Elemente III A des Periodensystems der Elemente, der Lanthaniden- und Actinidenreihe enthalten. Die Laboruntersuchungen zeigen nun, daß Schwefelkohlenstoff, der z.B. mit Phosphorsäureestern mischbar und in Polyglykole bei Raumtemperatur zu ca. 10 Gew.-% eintragbar ist, in diese hochsiedenden, organischen Flüssigkeiten über die Sättigungsgrenze hinaus eingebunden wird, wenn diese ebenfalls die oben angegebenen Salze enthalten. In Abbildung 8 ist der bei 120°C und 1 bar in Rührgefäßen (Teil 2/III) erreichbare Umsatzgrad für CS_2 in wasserhaltigen organischen Waschmedien wiedergegeben. Die Verweilzeit des in Blasen dispergierten, 6000 ppm CS_2 in Stickstoff enthaltenden Gasstromes von 4 Nl/h wird hierbei, für eine Sprudelschichthöhe von 12 cm, zu ca. 2 Sekunden abgeschätzt. Während sich unter diesen Bedingungen die reinen Flüssigkeiten relativ rasch mit CS_2 absättigen und dabei keine Hydrolyseprodukte im austretenden Gasstrom festgestellt werden können, bleibt die Einbinde- und Hydrolysefähigkeit der 0,25 Gew.-% Lanthanheptandionat enthaltenden Waschmedien, bei pH - Werten zwischen 6 und 3, langzeitig erhalten. Der, auf die im austretenden Gasstrom enthaltene CO_2 - Menge bezogene Hydrolysegrad beträgt bei Versuchsdurchführung bei 1 bar lediglich 13 %. Bei erhöhtem Wassergehalt der Flüssigphase steigt der Hydrolysegrad, z.B. bei einem Druck von 2 bar, auf ca. 20 % (Tab. 12).

Die Infrarot - Analyse der begasten Flüssigkeit liefert Bandenlagen, die in der reinen Flüssigkeit nicht nachgewiesen werden können, und zwar bei Wellenzahlen zwischen 1500 und 1510 cm^{-1}, bei 1690 cm^{-1} und 1720 cm^{-1}. Diese können dem CS_2-Molekül direkt, oder R - COSH bzw. RCOS- Alkyl Gruppierungen zugeordnet werden. Die Analyse im Ultraviolettbereich zeigt

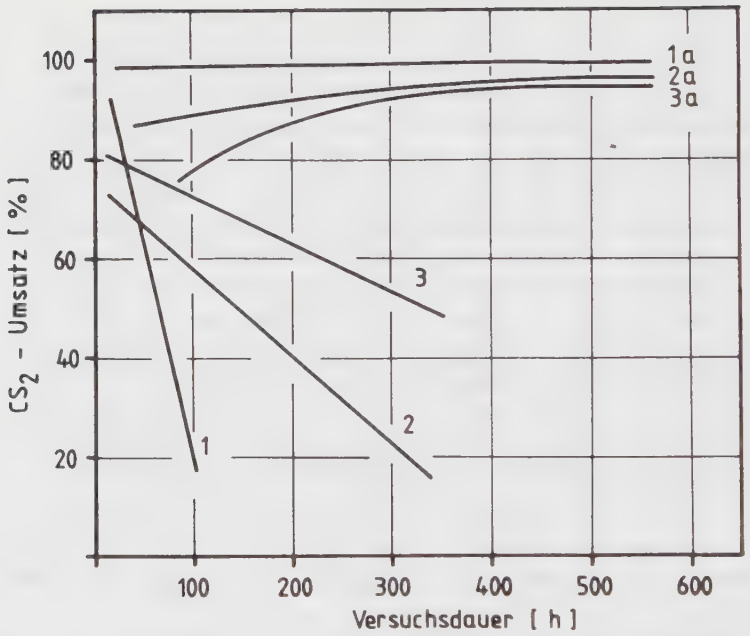


Abb. 8 CS_2 - Umsatz in %, bei 120°C und 1 bar, in Abhängigkeit von der Versuchsdauer

Rührgefäß, $\dot{V}_g$ = 4000 ml/h; $c^E_{CS_2}$ = 6000 Vol.- ppm,

Wasserdampfsättigung des Gasstromes bei 80°C

1 Polyethylenglykol 400

2 Triethylenglykoldimethylether

3 Tri - n - butylphosphat

a + 0,25 Gew.-% Lanthanheptandionat

Peakmaxima bei 222 nm, was allgemein auf die Bildung von Trithiokohlensäuren bzw. Trithiocarbonaten hindeutet. Dies erklärt, daß nur unterstöchiometrische Mengen an H_2S im austretenden Gasstrom gefunden werden:

Tabelle 12 Schwefelkohlenstoffeinbindung und Hydrolyse bei 120°C
Kontaktmedium: M_f = 200g PEG 400 + 0,5g Lanthanheptandionat,
Gasphase : $\dot{V}_g$ = 4 Nl/h; 6000 ppm CS_2 in Stickstoff

Versuchsdauer [Tage]	1	2	5	7	10	15	20
Druckhaltung - , Wassergehalt der Flüssigphase 0,2 Gew.-%							
Austretender Gasstrom, Gehalt in Vol.-ppm							
CS_2	48	102	78	450	102	36	18
H_2S	215	200	250	260	275	210	260
CO_2	750	780	760	775	780	775	795
CS_2 - Umsatz [%]	99,2	98,3	98,7	92,5	98,3	99,4	99,7
Hydrolysegrad bezügl. CO_2 [%]	12,6	13,2	12,8	13,9	13,2	13,0	13,3
Druckhaltung 2 bar, Wassergehalt der Flüssigphase 1 Gew.-%							
Austretender Gasstrom, Gehalt in Vol.-ppm							
CS_2	594	600	606	636	576	582	582
H_2S	307	300	312	307	309	317	312
CO_2	1043	1075	1041	1078	1193	1116	1132
CS_2 - Umsatz [%]	90,1	90,0	89,9	89,4	90,4	90,3	90,3
Hydrolysegrad bezügl. CO_2 [%]	19,3	19,9	19,3	20,1	22,0	20,6	20,9

$$CS_2 + S^{2-} \rightleftharpoons CS_3^{2-}$$

Im gegebenen pH - Bereich (während einer Versuchsdauer von 14 Tagen fällt der pH - Wert von ursprünglich 7 auf den Wert 3 ab) dürften vor allem Hydrogentrithiocarbonate gebildet werden [12].

$$H_2CS_3 \rightleftharpoons H^+ + HCS_3^-$$
$$HCS_3^- \rightleftharpoons CS_3^{2-} + H^+$$

Zur Regeneration der Flüssigphase bietet sich demnach die Umsetzung mit Wasser bei erhöhter Temperatur und verringerter Wasserstoffionenaktivität an:

$$CS_3^{2-} + 2H_2O \rightleftharpoons H_2S + CO_2 + 2SH^-$$

Zur Anhebung des pH - Wertes eignen sich Salze, deren Anionen in Gegenwart von Wasser als Brönsted - Basen reagieren [12]:

$$CO_3^{2-} \ , \ HPO_4^{2-} \ , \ B(OH)_4^- \ , \ As(OH_2)O^-$$

So wird im Entspannungsgas, einer mit 1 Gewichtsprozent, gesättigter Kaliumcarbonatlösung, versetzten trithiocarbonathaltigen PEG 400 - Wasser - Lösung nach 10 minütigem Temperieren bei 160°C unter Druckhaltung bei 5 bar, über 90% der zu erwartenden H_2S - Menge gefunden.

2.3 Gleichzeitige Hydrolyse und Oxireduktion

Kombiniert man die bei der Fortführung der Claus - Reaktion in flüssiger Phase (Kap. 2.1) wirksamen Salze, mit jenen, die nach Kapitel 1 und 2.2 die Hydrolysereaktionen von COS und CS_2 katalysieren, in geeigneter Weise in hochsiedenden organischen Flüssigkeiten, so wird wie die vorliegenden Laborergebnisse zeigen die gleichzeitige Hydrolyse und Oxireduktion möglich. Um den Vergleich mit dem eingeführten Clauspol 1500 - Prozeß (PEG 400 - Natriumsalicylat,[8, Bd. 21]) zu ermöglichen, für den Entschwefelungsgrade, bezogen auf den H_2S- und SO_2-Gehalt von Claus - Tailgasen, von 95% und Hydrolysegrade bis zu 40% angegeben werden, sei im folgenden ein Kontaktmedium auf Basis Polyethylenglykol 400 vorgestellt. Im Laborversuch wurde ein Gasstrom von 200 Nl/h der Zusammensetzung in Vol.-%:

H_2S	SO_2	COS	CS_2	CO_2	N_2
1,0	0,5	0,3	0,2	48	50

bei 80°C und einer Druckhaltung von 2 bar mit Wasserdampf ($p^{80°C}_{H_2O}$ = 0,47 bar) beaufschlagt und in einem Füllkörperwaschturm (d_K = 50 mm, h_K = 1000 mm) mit 30 l/h Flüssigphase, aus einem 2 l Vorrat, im Gegenstrom behandelt. Als Kontaktmedium diente eine 10 Gew.-%ige Lösung von Tricyclodecandimethylalkohol in PEG 400, die 0,5 Gew.-% Lanthanheptandionat, 2 Gew.-% Lithiumpropionat und 2 Gew.-% Chrom - III - acetat enthielt. Bei der gewählten Betriebstemperatur von 125°C und der, zur Erhöhung des Wassergehaltes in der Flüssigphase, eingestellten Druckhaltung bei 2 bar betrug die Verweilzeit des Gases in der Füllkörperschüttung (0,6 m, Raschig - Ringe 5 x 5 mm) ca. 15 Sekunden. Die gaschromatographische Analyse des austretenden Gasstromes ergab folgende Zusammensetzung in Vol.-%:

H_2S	SO_2	COS	CS_2	CO_2	N_2
0,607	0,007	0,025	0,021	48,4	51,4

Dies entspricht einem erzielten Umsatz für SO_2 von 98,6%, für COS von 91,7% und für CS_2 von 89,5%.
Die im austretenden Gasstrom, in etwa stöchiometrischer Menge bezogen auf die Hydrolysereaktionen und die Claus - Reaktion nachzuweisende H_2S - Konzentration, sowie die Zunahme des CO_2 - Gehaltes zeigen, daß im o.a. Kontaktmedium die Bildung von Thiocarbonaten weitgehend verhindert wird. Nicht zu vermeiden ist ein stetiges Anwachsen des Gehaltes von in das Kontaktmedium eingebundenem Elementarschwefel (Abb. 9). Dem raschen physikalischen Einlösen des Elementarschwefels, bis zu Gehalten von ca. 3 Gewichtsprozent, folgt eine chemische Einbindung mit geringerer Steigung der Konzentrations-Zeit Kurve. Beim Abkühlen des Kontaktmediums mit einer maximalen Schwefelbeladung von 3 Gewichtsprozent, trennt sich dieses in eine klare, braun gefärbte Flüssigphase mit einem Restschwefelgehalt von 0,29 Gew.-% und grobkristallin sedimentierenden Schwefel.
Nach Überschreiten eines Schwefelgehaltes von ca. 3 Gewichtsprozent nimmt das Kontaktmedium eine tiefschwarze Farbe an und bildet beim Abkühlen eine homogene zähflüssige, bei Schwefelgehalten ab ca. 12% sogar feste Phase. Einer Regeneration mit wäßrigen basischen Lösungen sind Schwefel - PEG 400 - Mischungen auf Grund des Löseverhaltens nicht zugänglich. Die Extraktion mit Hilfe von Mineralöl - Fettsäureamingemischen macht die Mitverwendung von Emulsionsspaltern erforderlich.
Auf die Laborergebnisse gestützt, erscheint die in Abbildung 10 schematisch dargestellte Verfahrensführung in eine bereits bestehende Claus - Anlage integrierbar. Dabei wird eine Veränderung des Verhältnisses von H_2S zu SO_2 von größer/gleich 2 zu 1 Molanteilen im Clausgas als nicht mehr möglich

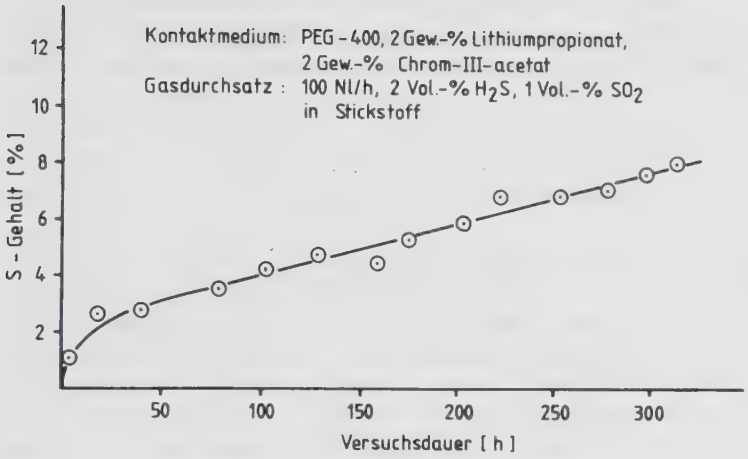


Abb. 9 Schwefelgehalt einer PEG 400 - Lösung in Abhängigkeit von der Versuchsdauer

angenommen. Der aus dem zweiten Claus - Reaktor austretende Gasstrom von 30000 Nm^3/h [56] durchtritt eine herkömmliche Kondensator - Schwefelabscheider - Einheit (c),(dargestellt in Abbildung 10 ; vgl. (4) und (5) in Abb.4, S.25), wird komprimiert (d) und oberhalb des Lösemittel - Elementarschwefel - Sumpfes der Reaktivsorptionskolonne (e) zugeführt.

Legt man zu deren Dimensionierung, die Phasengrenzfläche des Labormodells $A_m = a_m \cdot V_s$, mit $a_m = 1250\ m^2/m^3$ und $V_s = 1{,}2 \cdot 10^{-3}\ m^3$, von 1,5 m^2 zu Grunde, so ergibt sich zur Behandlung eines Rohgasstromes von 30000 Nm^3/h bei 2 bar und 125°C in einer Füllkörperpackung aus keramischen 1/2" = 12/13 mm Intalox - Körpern (a = 622 m^2/m^3) ein Flüssigkeits - Holdup von

$$\varepsilon_f = 1{,}15 \cdot 10^{-4}\ m^3 \cdot 622\ m^2/m^3 / 1{,}5\ m^2 \qquad (IV - 23)$$
$$= 48\ Ltr/m^3\ ,$$

der bei einer Berieselungsstärke von ca. 5 m^3/m^2h erreicht wird. Bei 80 % der Flutbelastung ergibt sich eine zulässige Gasgeschwindigkeit von 0,45 m/s, bei einem angenommenen Verhältnis der spezifischen Gewichte von Gas - zu Flüssigphase von $1/10^3$ [48]. Mit $D_K = (4\ \dot{V}_g/W_g\ \pi\ 3600)^{0,5}$ errechnet sich ein Kolonnendurchmesser von 4 Metern und für eine gasseitige Verweilzeit von 40 Sekunden eine Packungshöhe der Füllkörperschüttung von 18 Metern.

Von R. Grollier Baron [56] werden für eine bei Normaldruck arbeitende, mit Intalox - Sattelkörpern befüllte Kolonne, zur Durchführung des Claus - Prozeßes in flüssiger Phase an einem Rohgasstrom von 30000 Nm^3/h, eine Kolonnenhöhe von 40 Metern und ein Kolonnendurchmesser von 6 Metern angegeben.

In der für den gewählten Betriebsdruck ausgelegten Reaktivsorptions - Kolonne (e), wird der Clausgasstrom mit dem Kontaktmedium auf Basis PEG 400 im Gegenstrom beaufschlagt. Der gereinigte Gasstrom geht nach Entspannung und damit verbundener Abkühlung und Lösemittelabscheidung (120°C : $3 \cdot 10^{-2}$kg PEG 400 / 30000 Nm^3 Gas; 20°C: $2 \cdot 10^{-5}$kg PEG 400 / 30000 Nm^3 Gas) zur Nachverbrennung (o). Der im Sumpf der Kolonne in geschmolzenem Zustand gehaltene Elementarschwefel wird über (g) abgezogen. Das Kontaktmedium wird in den Aufbereitungsbehälter (h), gegebenenfalls unter Zufuhr zusätzlichen Wassers zur Vervollständigung der hydrolytischen Spaltung der Organoschwefelverbindungen (CS_2), bei etwa 160°C und einer

Druckhaltung bei ca. 5 bar, gepumpt.
Das Gemisch gasförmiger Hydrolyseprodukte wird durch Waschen (k) mit einem Teilstrom des Kontaktmediums, der zur Konstanthaltung des Elementarschwefelgehaltes im Kontaktmedium, abgekühlt (i) und filtriert (j) wird, selektiv von Schwefelwasserstoff befreit und der Nachverbrennung (o) zugeführt. Der gelöste Schwefelwasserstoff wird in einer weiteren Kolonne (l) desorbiert und dem H_2S - Reichgas vor dem Claus - Ofen ((1) in Abb. 4) zugegeben. Der regenerierte Anteil des Kontaktmediums geht zum Kopf der Reaktivsorptionskolonne zurück.

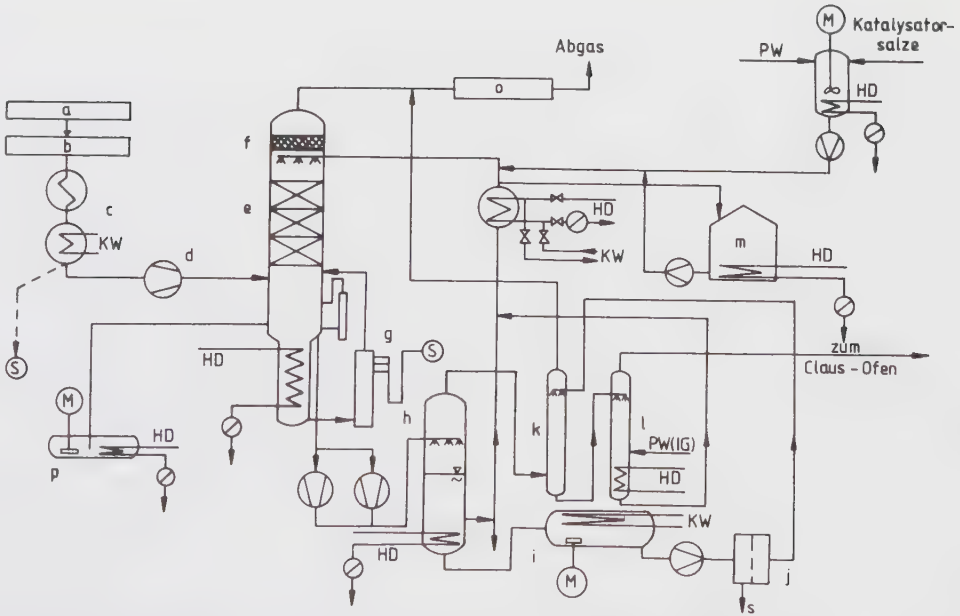


Abb. 10 Fließbild der, einer Claus - Anlage, nachgeschalteten Anlage

a Claus-Brennkammer mit Abhitzeverwertung, b Claus-Katalyse, c Kondensator - Schwefelabscheider, d Verdichter, e Reaktivsorptionskolonne, f Demister, g Schwefelablauf, h Behälter zur Resthydrolyse, i Behälter zur Elementarschwefel-Abscheidung, j Filtrier-Einrichtung, k Hydrolysegas-Absorber, l Desorber, m Tank für organische Phase, n Katalysator-Ansetzbehälter, o Nachbrennkammer, p Slop-Behälter

KW: Kühlwasser, HD: Heizdampf, PW: Prozeßwasser, IG: Inertgas

3. Die Entfernung von Stickoxiden neben Schwefeloxiden aus Rauchgasen industrieller Feuerungsanlagen

Zur Verminderung der Emission von Schwefel- und Stickoxiden aus industriellen Feuerungsanlagen sind grundsätzlich zwei Ansatzpunkte gegeben. Primärmaßnahmen zielen darauf ab durch aufbereitungstechnische Maßnahmen den Schwefelgehalt im Brennstoff, z.B. durch mechanisches Abtrennen des Pyritanteiles (FeS_2) von Steinkohlen, zu senken, bzw. durch geeignete Reaktionsführung bei der Verbrennung die Bildung von NO_x zu verringern. Maßnahmen zur NO_x - Minderung ohne erhebliche bauliche Veränderung der Anlagen sind z.B. die Absenkung der Verbrennungstemperatur durch direkte Kühlung der Flammen, sowie eine abwechselnde stark unter- oder überstöchiometrische Verbrennung. Maßnahmen mit Anlagen - Modifizierung sind z.B. die Mehrstufenverbrennung und die Abgasrezirkulation. Aufgrund der inzwischen gemachten Erfahrungen kann bei Schmelzfeuerungen eine ca. 30%ige, bei Trockenfeuerungen eine 50%ige NO_x - Emmissionsminderung durch Primärmaßnahmen erwartet werden.

In Tabelle 13 ist eine typische Rauchgaszusammensetzung eines modernen Steinkohlekraftwerkes mit emissionsmindernder Feuerungstechnik wiedergegeben. Demnach liegen die Stickoxide (735 ppmV) zu 95% als NO, die Schwefeloxide (1030 ppmV) zu 97% als SO_2 vor. Gemäß den Vorschlägen des Rates von Sachverständigen für Umweltfragen [57] sind diese Emissionswerte, die bereits deutlich unter den zulässigen Grenzwerten für Altanlagen (Braunkohlekraftwerk: 4000 ppm SO_2, Steinkohlen - Schmelzkammerfeuerung: 2000 ppm NO_x) liegen, weiter abzusenken und zwar, für SO_x auf Werte kleiner 150 ppm, für NO_x je nach Brennstoffart auf 50 bis 150 ppm [58]. Die hierfür erforderlichen Sekundärmaßnahmen bestehen in der Entfernung der gebildeten Schadstoffe SO_x, NO_x und Staub aus den Rauchgasen durch geeignete Abscheideverfahren. Auf die Entstaubung [5] sei hier nicht eingegangen. Die bekannten Verfahrensvarianten zur Schadgasentfernung bedienen sich der verschiedenen Formen

Tabelle 13 Rauchgaszusammensetzung eines modernen, mit Steinkohle (1,2% S) befeuerten 600 MW - Blocks - bei emissionsmindernder Feuerungstechnik - HCl, HF nicht spezifiziert -

N_2	CO_2	H_2O	O_2	SO_2	SO_3	NO	NO_2	
74,82	12,8	7,1	5,0	0,1	0,003	0,07	0,0035	Vol.-%
935	251	57	71	2,86	0,1	0,94	0,07	g/m^3_{id}
				1000	30	700	35	ppm V
1720	462	105	131	5,26	0,18	1,73	0,13	t/h*

Geforderte Emissionswerte**		SO_x	NO_x	
	kleiner	0,4	0,1 - 0,3	g/m^3_{id}

* unter Annahme einer emittierten Rauchgasmenge von $1{,}84 \cdot 10^6$ Nm^3/h

** SO_x gemäß Gutachten des Rates von Sachverständigen für Umweltfragen [57]
NO_x Stand der Trocken - Verfahren zur Stickoxidabscheidung [58]

der Sorption, so der physikalischen Absorption durch Molekularkräfte, der chemischen Absorption durch chemische Bindung (Umwandlung) in einer Waschflüssigkeit, der Adsorption an der Oberfläche von Feststoffen durch physikalische Wechselwirkung, sowie der chemischen Bindung an Oberflächen von Feststoffen (Chemisorption). Je nachdem, ob das Sorptionsmittel flüssig oder fest ist, spricht man von " nassen" oder " trockenen" Verfahren. Als Sprühsorptionsverfahren, bezeichnet man Halbnaßverfahren, die mit stark eingedickten, Feststoffteilchen enthaltenden Flüssigkeiten arbeiten.
Alle drei Verfahrensgruppen binden die Schadgaskomponente SO_2 zwischen Luftvorwärmung und Schornstein (5 in Abb. 11), an einer Stelle die in bestehenden Kraftwerken meist kein Platzproblem darstellt.
Eine weitere Verfahrensgruppe, die Trockenadditivverfahren zur SO_2 - Minderung (Größenordnung der SO_2 - Einbindung 50 - 60%) arbeiten mit einem festen Sorptionsmittel (meist Dolomitstaub), das entweder der Kohle vor der Verfeuerung (1 in Abb. 11) zugemischt oder direkt in den Kessel eingeblasen wird (2 in Abb. 11).
Die wichtigsten Sorptionsmittel für nasse Entschwefelungsverfahren [1] sind Erdalkali-, Alkali- oder Ammonium - Verbindungen, wobei die entstehenden Endprodukte teilweise verwertbare Sekundärrohstoffe (Industriegips, Ammoniumsulfat) darstellen, meist jedoch riesige Volumina an Deponieprodukten (Sulfit - Sulfat - Schlämme) bilden. Charakteristisch für alle Naßverfahren ist, daß die Rauchgase vor dem Eintritt in den Wäscher abgekühlt werden, um die Lösung und Bindung der Schadgaskomponenten zu erleichtern. Anschließend müssen die Reingase wieder aufgeheizt werden, um den Taupunkt im Kamin zu überschreiten und eine Rauchfahnenüberhöhung zu erreichen. Dieser Wärmetausch verbraucht bis zu 5 % der in der Feuerungsanlage erzeugten Energie.
Bei den Sprühverfahren wird eine alkalische, meist kalkhaltige sogenannte Speise in einem Absorberturm zu Tröpfchen fein verteilt und dabei das SO_2 aus dem Rauchgas unter Bildung

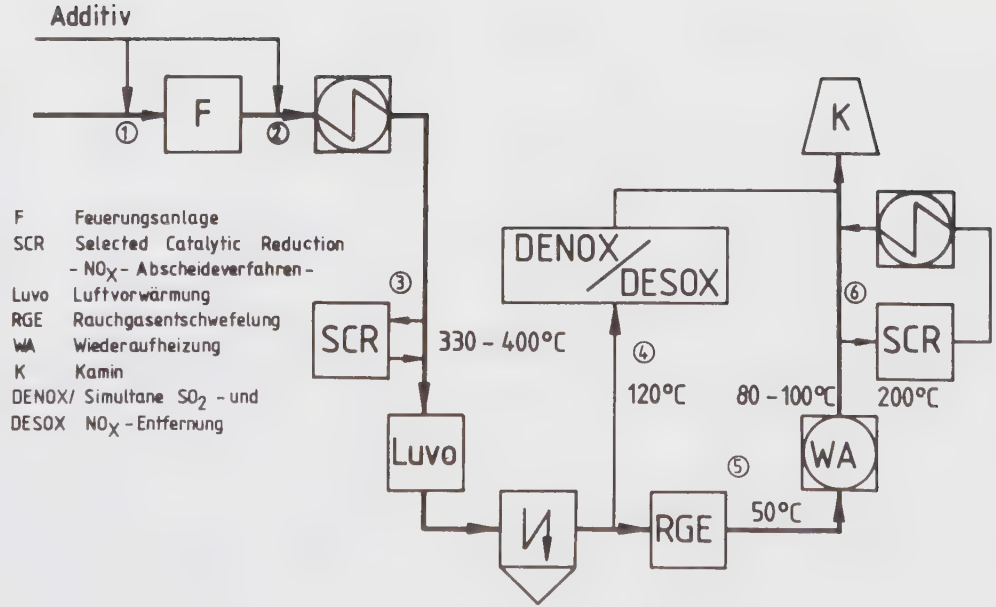


Abb. 11 Verfahrensmöglichkeiten der SO_2 / NO_x - Emissionsminderung

von Sulfit und Sulfat gebunden. Bei der Trocknung der Reaktionsprodukte zu einem deponierbaren Produkt im Sprühabsorber verlieren die Rauchgase zwar Wärme, die Abkühlung ist gegenüber den Naßverfahren jedoch wesentlich geringer, so daß das Reingas nicht in jedem Fall einer Wiederaufheizung zugeführt werden muß.
Neben SO_x werden durch die vorstehenden Verfahren in gewissem Umfang, vor allem durch verfahrensbedingte Additivüberschüsse, auch die Schadgaskomponenten Chlorwasserstoff und Fluorwasserstoff eingebunden, was prinzipiell von Vorteil ist. Der letztlich abgeschiedene Feststoff besteht demnach aus einem Gemisch von Alkali- bzw. Erdalkali - Chloriden, -Fluoriden und - Sulfiten/-Sulfaten, was nachteiligerweise bei dessen heutiger Entsorgung auf einer Deponie einen Langzeit - Chloridaustrag in die Sickerwässer zur Folge hat.
Die beiden im technischen Maßstab erprobten Naßverfahren der NO_x - Reinigung (von Abgasen aus Salpetersäureanlagen) sind Oxidations-/Absorptionsverfahren. In einer ersten Stufe wird NO mittels Ozon oxidiert, worauf sich die Absorption in Wasser unter Bildung von verdünnter Salpetersäure anschließt.
Die zweite Variante verwendet eine alkalische Permanganatlösung sowohl als Oxidationsmittel, als auch als Waschflüssigkeit.

$$NO + KMnO_4 + 2KOH \rightleftharpoons KNO_2 + K_2MnO_4 + H_2O$$

$$NO + KMnO_4 \rightleftharpoons KNO_3 + MnO_2$$

Der durch Nebenreaktionen gebildete Braunstein muß abgeschieden werden. Dadurch wird ein zusätzlicher Verbrauch an Kaliumpermanganat verursacht. Die ablaufende Absorberflüssigkeit wird neutralisiert und einer, in der zugänglichen Literatur, nicht näher bezeichneten Abwasserbehandlung unterzogen. Zur NO_x - Abscheidung aus Rauchgasen fossil befeuerter Kraftwerkskessel sind diese Verfahren nur bedingt geeignet, da die eingesetzten Oxidationsmittel hohe Kosten verursachen. Deshalb können auf

diese Weise vorwiegend nur SO_2-freie Abgase gereinigt werden.

Naßverfahren in halbkommerziellen Maßstab zur NO_x - Minderung, die bereits zur Reinigung von Rauchgasen aus Ölfeuerungen eingesetzt werden, sind meist einfache Modifikationen erprobter Rauchgasentschwefelungsverfahren und als Oxidations-/Reduktionsverfahren zu bezeichnen. Ähnlich den Oxidations-/Absorptionsverfahren wird NO in der Gasphase zu NO_2, und höheren Oxidationsstufen des Stickstoffs durch Ozon oder Chlordioxid oxidiert, um deren bessere Löslichkeit in den bei diesen Verfahren gebräuchlichen Waschflüssigkeiten (Basis: CaO,$CaCO_3$, $Ca(OH)_2$) auszunutzen. Das gebildete Nitrat-/Nitrit - Ionengemisch wird durch, nach Absorption des SO_2, gebildete Sulfitionen teilweise zu Stickstoff reduziert. Es fallen schwierig zu behandelnde nitrit- und nitrathaltige Abwässer an, die einer aufwendigen Abwasseraufbereitung zugeführt werden müssen.

Um diese Verfahrensmängel auszuschließen sind Absorptions-/Reduktionsverfahren [59] entwickelt worden, die bereits in Pilotanlagen für Rauchgase aus Ölfeuerungen getestet werden. Der simultanen Absorption von SO_2 und NO_x in einer Waschflüssigkeit (NaOH, KOH, NH_4OH, CH_3COONa, FeS) schließt sich in einem zweiten Schritt die Reduktion des absorbierten NO_x zu N_2 und Imidodisulfonat ($NH(SO_3Na)_2$) durch gebildete Sulfitionen an. Als Absorptionshilfsmittel für NO werden den Waschlösungen überwiegend Eisen - EDTA - Chelatkomplexsalze zugegeben.

$$NO_{(g)} \rightleftharpoons NO_{(fl)}$$

$$NO_{(fl)} + Fe^{2+}EDTA_{(fl)} \rightleftharpoons Fe^{2+}EDTA \cdot NO_{(fl)}$$

$$Fe^{2+}EDTA \cdot NO_{(fl)} + SO_{3(fl)}^{2-} \rightleftharpoons Fe^{2+}EDTA_{(fl)} + SO_{4(fl)}^{2-} + 1/2\ N_{2(g)}$$

Einschränkungen bezüglich der Anwendbarkeit ergeben sich bei

dieser Verfahrensklasse aus der erforderlichen Imidodisulfonat - Abscheidung bei ca. 5°C und dessen Weiterverarbeitung (Spaltung bei 500°C), sowie der Rauchgaszusammensetzung hinsichtlich des Gehaltes an O_2 und SO_2 [59]. O_2 wegen seines Einflusses auf Nebenreaktionen:

$$O_{2(g)} \rightleftharpoons O_{2(fl)}$$

$$SO^{--}_{3(fl)} + 1/2O_{2(fl)} \rightleftharpoons SO^{--}_{4(fl)}$$

$$Fe^{2+}\ EDTA_{(fl)} \xrightarrow{O_2} Fe^{3+}\ EDTA_{(fl)}$$

so der Bildung von, bezüglich der NO - Absorption inaktiven Fe^{3+} - Ionen und der Verminderung der reduzierend wirkenden Sulfitionen; SO_2 wegen seiner Bedeutung als reduzierendes Agens. Den Angaben der Betreiber zur Folge sollte die O_2 - Konzentration im Rauchgas nicht über 8% liegen. Für eine effektive NO_x - Abscheidung wird zudem ein Mindestmolverhältnis von SO_2/NO_x = 3/1 gefordert [5].

Der als aktive Komponente verwendete Feststoff der trockenen Verfahren [1,60] kann die Funktion eines Adsorptionsmittels (Aktivkoks), eines Chemisorptionsmittels (Kupferoxid/Aluminiumoxid) oder eines Katalysators (Vanadiumpentoxid) besitzen.
Aktivkoks (125 - 150°C), (4 in Abb. 11) :
Nach Adsorption reagiert das SO_2 mit dem im Rauchgas vorhandenem O_2 und H_2O zu Schwefelsäure, NO mit zudosiertem NH_3 zu N_2 und H_2O. Daneben wird Ammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4$ gebildet. Bei der Regenerierung (350 - 650°C) des beladenen Kokses:

$$H_2SO_{4\,ads.} \xrightarrow{C} SO_2,\ CO_2,\ H_2O$$

$$(NH_4)_2SO_{4\,ads.} \longrightarrow SO_2,\ N_2,\ H_2O$$

wird SO_2 zurückgebildet. Es entsteht ein 10 - 35%iger SO_2 -

Reichgasstrom (verunreinigt mit Chlor- und Fluorwasserstoff), der einer weiteren Behandlung zugeführt werden muß.

Kupferoxid (400°C):
Das SO_2 wird durch Chemisorption als Sulfat gebunden und in der Regenerationsstufe mittels reduzierend wirkender Gase (CO) wieder als SO_2 freigesetzt. Dabei entsteht in geringen Mengen COS, was die Weiterverarbeitung des SO_2-Reichgasstromes erschweren kann. Für den Einsatz als SCR-Kontakt hat sich Kupferoxid nicht bewährt, da in einer Hochtemperaturstufe (3 in Abb.11) Sulfatisierung des Kontaktes auftritt und auch in einer Tieftemperaturstufe (6 in Abb.11) die Reaktion des Reduktionsmittels NH_3 mit dem Restsauerstoff im Rauchgas nicht gänzlich vermieden werden kann.

Vanadiumpentoxid (500°):
Dieser aus der chemischen Schwerindustrie bekannte Katalysator oxidiert SO_2 zu SO_3. Durch eine anschließende Wasserwäsche kann hochprozentige Schwefelsäure oder mit Ammoniak festes Ammonsulfat gewonnen werden. Die Produkte sind jedoch mit Fluoriden und Chloriden verunreinigt.
Modifizierte V_2O_5 - Kontakte, z.B. auf mit Titandioxid getränkten keramischen Trägern sind die gängigsten SCR - Kontakte (150-450°C; 3 und 6 in Abb. 11). Die unerwünschte, simultane Oxidation des SO_2 in einer Hochtemperaturstufe (3 in Abb.11) kann damit weitgehend vermieden werden. Nicht ganz zu vermeiden ist, auch in einer Tieftemperaturstufe, die Oxidation des Reduktionsmittels NH_3 durch den Restsauerstoff im Rauchgas und ein gewisser NH_3- Schlupf.

Von Vorteil ist bei den trockenen, ein SO_2 - Reichgas liefernden Verfahren, daß es keiner Abkühlung des Rohgases und somit auch keiner Wiederaufheizung des Reingases bedarf. Ferner sind Abwasserprobleme weitgehend zu vermeiden. Nachteile der trockenen Verfahren insgesamt, liegen in der starken thermischen Beanspruchung des Materials, teuren Aktivstoffen mit zum Teil starkem mechanisch bedingtem Verschleiß und einer zumeist notwendigen Vorreinigung der Rohgase.

3.1 Die Umsetzung von NO und SO_2 mit H_2S in einem flüssigen Kontaktmedium

In Kapitel 2 ist dargelegt, daß SO_2 mit H_2S, im Temperaturbereich knapp über dem Schwefelschmelzpunkt, in einer hochsiedenden organischen Flüssigkeit, die als Kontaktmedium dient, in Elementarschwefel überführt werden kann. Zudem ist bekannt, daß NO mit H_2S zu elementarem Stickstoff, Schwefel und Wasser umgesetzt werden kann [7, S (B), 65]:

$$NO + H_2S \longrightarrow 1/8S_8 + 1/2N_2 + H_2O \qquad (3 - 1)$$

Für die Reaktion (3 - 1) erhält man im Temperaturbereich zwischen 298 und 718 K theoretische Umsatzgrade größer 99,99 % (Tab. 14).
In Anwesenheit von Wasser entstehen neben N_2 noch N_2O und NH_3, wie die Laboruntersuchungen zeigen.

Der Lösevorgang von NO,in Wasser enthaltenden Waschmedien,ist ein chemischer Prozeß unter Bildung ionisierbarer Verbindungen, z.B. von Angeli - Säure $H_2N_2O_3$ ($= H_2O + 2\ NO$), worauf die Erhöhung der Leitfähigkeit hindeutet.
Die Angeli - Säure kann mit H_2S reagieren:

$$H_2S + O\begin{matrix}\diagup NOH \\ \diagdown NOH\end{matrix} \longrightarrow H_2O + S + \begin{matrix}NOH \\ | \\ NOH\end{matrix} \rightleftharpoons N_2O + H_2O$$

N_2O ist in Wasser leicht löslich (Abb. II - 7), unter Bildung von Hypersalpetriger Säure, die ihrerseits leicht reduzierbar ist:

$$N_2O + H_2O \rightleftharpoons H_2N_2O_2 \xrightarrow[(H_2S)]{\text{Reduktion}} \begin{bmatrix} 2\ H_2O + N_2 \\ 2\ NH_3 + 2\ H_2O \end{bmatrix}$$

Tabelle 14 Gleichgewichtskonstante K_p und maximaler Umsatz $U^{i}_{max,\ stöch.}$ der NO - H_2S - Redoxreaktion

Reaktion (3 - 1): $NO + H_2S \rightleftharpoons 1/2\ N_2 + H_2O_{(g)} + 1/2\ S_{2(g)}$

Temperatur [K]	298	400	600	800	1000
K_p	$3{,}0 \cdot 10^{42}$	$2{,}6 \cdot 10^{31}$	$4{,}8 \cdot 10^{20}$	$2{,}2 \cdot 10^{15}$	$1{,}4 \cdot 10^{12}$
$U^{1500\ ppm\ NO}_{max,\ stöch.}$ [%]	>99,99				

Dies bedeutet,daß als gasförmiges Reaktionsprodukt N_2O neben N_2 gebildet wird und die Lösungen mit Ammoniumthiosulfaten (Wackenroder Reaktion) und Ammoniumnitriten angereichert werden. Es ist aber bekannt [5], daß bereits kleine Mengen an Chlorid - Ionen die katalytische Zersetzung von N_2O gemäß:

$$2\ N_2O \xrightleftharpoons{Cl^-} 2\ N_2 + O_2$$

bewirken. Deshalb werden den Kontaktmedien im Rahmen dieser Arbeit Chloride zugesetzt. Rauchgase, aus mit fossilen Brennstoffen befeuerten Kesseln, enthalten im allgemeinen Chlorwasserstoff, der nach

$$HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$$

in wasserhaltigen Lösungen dissoziiert, so daß bei der industriellen Gasreinigung keine Chloriddosierung zum Kontaktmedium erforderlich sein dürfte, um einen Abbau der Stickoxide bis zum molekularen Stickstoff zu bewirken.
Damit eine chemische Reaktion mit brauchbarer Geschwindigkeit ablaufen kann ist es erforderlich, daß die Reaktionspartner in genügend hoher Konzentration am Reaktionsort vorhanden sind. Die Löslichkeit von NO beträgt in Wasser (Abb. T2/II-7), bei 20°C und einem NO - Partialdruck von 1 bar, lediglich $4{,}7 \cdot 10^{-2}$ Nm^3/t bar oder $2{,}1 \cdot 10^{-3}$ mol/kg bar, entsprechend einem Molenbruch von $3{,}8 \cdot 10^{-5}$. Zur Erhöhung der Konzentration an NO in wäßrigen Phasen werden diesen bei den bekannten Verfahren [5] Eisen - II - salze (vornehmlich der Na_4Fe^{2+} - EDTA - Chelatkomplex) zugegeben, die in äquimolaren Mengen NO zu binden vermögen. Übliche Konzentrationen an Fe^{2+} sind 0,01 bis 0,1 g/kg Wasser. Die daraus resultierenden maximalen Molenbrüche der NO - Beladungen betragen hierfür $1{,}8 \cdot 10^{-4}$ bis $1{,}8 \cdot 10^{-3}$.
Die Löslichkeit von NO in den hier untersuchten organischen Flüssigkeiten ist im Vergleich zur Löslichkeit in Wasser etwa um den Faktor 10 bis 50 größer (z.B. in PEGMPE:

$x_{1\ bar}^{20^oC} = 7 \cdot 10^{-3} \triangleq \lambda_{20^oC} = 7 \cdot 10^{-2}$ mol/kg bar; Abb.12,Kurve1) und damit in etwa so groß wie in 0,1 m Lösungen von Na_4Fe^{2+} - EDTA in Wasser.

Zur Erhöhung der Einbindung von NO in neutrale oder saure organische Phasen sind Metall - EDTA - Komplexe wenig geeignet, da die über diese Komplexe eintragbare Metallkonzentration nur ca. 0,01 g/l beträgt. Metallkonzentrationen von über 0,1 g/l werden in Polyglykolen und Polyglykoldialkylethern dagegen mit Metall - Bisacetyl - oder Metall - Bis - benzoyl - acetonethylendiiminen erreicht. Als gegen die Oxidation unempfindlicher erweisen sich die Kobalt - II - Komplexe, die unter Ausbildung einer σ - Bindung NO anzulagern vermögen (Abb. 13). Die Kobaltkomplexe können durch Zusammenmischen von Kobalt - II - acetat mit äquimolaren Mengen der entsprechenden Schiffschen Base in heißem Dimethylformamid erhalten werden. Der Molenbruch des NO in PEGMPE - Lösungen, die z.B. 0,15 g Co^{2+}/l enthalten, beträgt bei stöchiometrischer Einbindung x = 0,045; für 0,3 g Co^{2+}/l, x = 0,087. Wie die experimentellen Ergebnisse zur NO - Begasung (experimentelle Vorgehensweise, s. Dynamische Dampfdruckmethode, T 2/ S. 122) von Kobalt - II - Bisacetylacetonethylendiimin (Co^{2+}-BAED) enthaltenen Polyethylenglykolmethylisopropylether - Lösungen, dargestellt in Abb. 12, zeigen, können die Lösungen,bei Anwesenheit von reduzierend auf NO wirkenden Substanzen scheinbar höher beladen werden. Bekannt ist die reduzierende Wirkung von Sulfitionen [59] (Kurve 2,3 und 4 in Abb. 12). Günstiger erscheint, gemäß den Laborergebnissen, die Verwendung von Sulfidionen als reduzierend wirkendes Agens (Kurve 5,6 und 7 in Abb. 12). Die Sulfidionen können unter dem Gesichtspunkt der simultanen SO_x - /NO_x - Abscheidung durch im Waschmedium gelösten Schwefelwasserstoff bereit gestellt werden:

$$NO_{(g)} \rightleftharpoons NO_{(fl)}$$

$$NO_{(fl)} + Co^{2+}\ BAED_{(fl)} \rightleftharpoons Co^{2+}\ BAED \cdot NO_{(fl)}$$

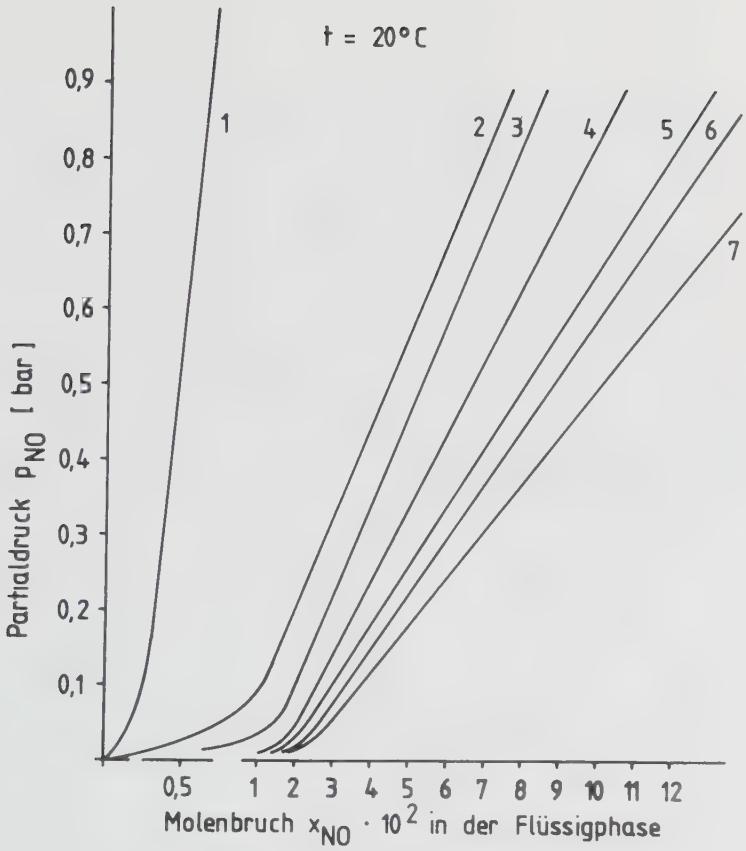


Abb. 12 Beladung bzw. scheinbare Beladung mit NO

1) PEGMPE, 2) mit 7) Salz - PEGMPE - Lösungen mit 4 Gew.-% H_2O und 2) mit 4) 0.0125 m Na_2SO_3 bzw. 5) mit 7) 0,0125 m Na_2S ferner 3) und 6) 0,15 g Co^{2+}/l und 4) und 7) 0,3 g Co^{2+}/l als Bisacetylacetondiimin

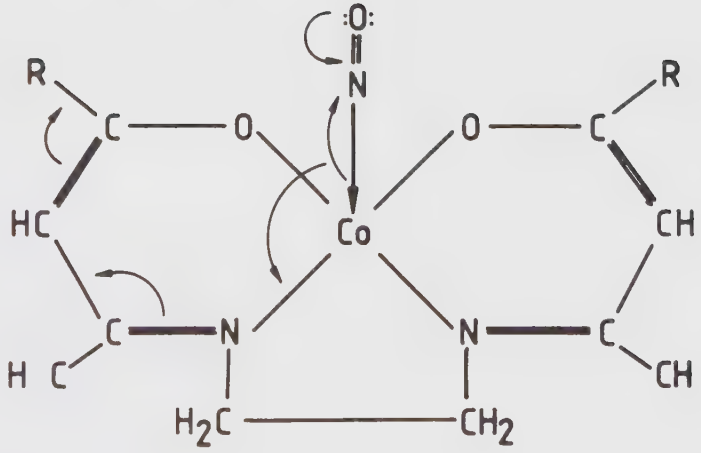


Abb. 13 Bindung von NO an Co - II - BAED - Komplexe
R = CH_3, C - Halogen, C_6H_5

$$Co^{2+}\ BAED \cdot NO_{(fl)} + 2\ H_2S \rightleftharpoons Co^{2+}\ BAED_{(fl)} + H_2O + 1/2\ N_2 + 1/8\ S_8$$

Das im Nitrosyl- Kobalt - II - Bisacetylacetonethylendiimin - Komplex gebundene NO wird durch die in der Absorptionslösung befindlichen S^{2-} - Ionen unter Rückbildung des Co^{2+} - BAED - Komplexes reduziert.
Die Reaktion von NO mit H_2S ist in den hier untersuchten Lösungen von Salzen in wasserhaltigen organischen Flüssigkeiten, z.B. in einem Waschmedium auf Basis PEGMPE bezüglich NO und H_2S von 1. Ordnung (Tab. 15 und Abb. 14). Die Reaktion von SO_2 mit H_2S, ist in diesem Waschmedium (Tab. 15 und Abb. 14), ana log zu der in PEG 400 (Tab. 9 und Abb. 5) oder der in Ethylenglykolmonoethylether [62] bezüglich SO_2 von 1. Ordnung. Mit den im Kapitel IV des zweiten Teiles der Arbeit getroffenen Annahmen ist zur Kolonnendimensionierung, bezüglich der Entstickungsreaktion (3 - 1) die Modellgleichung

$$(1/c_{B,g})^{0,5} - (1/c_{B,g})_o^{0,5} = K^+ \cdot a \cdot Cata^{0,5} \cdot t \qquad (IV - 16)$$

bezüglich der Entschwefelungsreaktion

$$2\ H_2S + SO_2 \rightleftharpoons 2\ H_2O + 3/8\ S_8 \qquad (2 - 5)$$

die Modellgleichung

$$(1/c_{A,g}) - (1/c_{A,g})_o = K \cdot a \cdot Cata^{0,5} \cdot t \qquad (IV - 15)$$

zu Grunde zu legen. Die experimentellen Ergebnisse zur simultanen SO_2 - /NO - Abscheidung (Tab. 16) wie sie in einer Labor - Füllkörperkolonne (Teil 2/III, d_K = 7,5 cm; $h_{Schütt.}$ = 48 cm, Raschig - Ringe 6 x 6 mm, ε = 0,57; a_m = 900 m^2/m^3,

Tabelle 15 Reaktivsorption von SO_2 und NO in einer Lösung von Salzen, in einer PEGMPE - H_2O - Mischung bei 125 °C - Kontaktmedium mit Redoxpartner vorgesättigt -

Kontaktapparat: Doppelrührzelle (s. Teil 2/III, τ_g = 4,3 min, $\dot{V}_g$ = 7,2 l/h, V_f = 200 cm^3, $n_g = n_f$ = 100 U/min)

Kontaktmedium: PEGMPE, 4 Gew.-% H_2O, 1 Gew.-% Lanthanacetylacetonat, 0,5 Gew.-% Co^{2+}-BAED, 1 Gew.-% Lithiumpropionat, 0,1 Gew.-% Magnesiumchlorid

Vers. Nr.	Konzentration in der Gasphase [Vol.-ppm] Eintritt t = 0 - 70 h		Austritt t= 20 - 70 h		Stoffstromdichte $\dot{M}$ [mol/cm^2s]	Grenzflächenpartialdruck p^* [bar]
	SO_2	H_2S	SO_2	H_2S		
1	1300	1100	878	704	$6{,}30 \cdot 10^{-10}$	$8{,}25 \cdot 10^{-4}$
2	2700	1120	1768	817	$1{,}39 \cdot 10^{-9}$	$1{,}99 \cdot 10^{-3}$
3	4400	1100	2720	831	$2{,}51 \cdot 10^{-9}$	$3{,}80 \cdot 10^{-3}$
4	9900	1030	6050	841	$5{,}75 \cdot 10^{-9}$	$8{,}75 \cdot 10^{-3}$
5	1330	1020	645	780	$3{,}59 \cdot 10^{-10}$	$1{,}10 \cdot 10^{-3}$
6	1330	4320	1033	3060	$1{,}88 \cdot 10^{-9}$	$3{,}62 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 15 Fortsetzung

Vers. Nr.	Konzentration in der Gasphase Eintritt [Vol.-ppm] t = 0 - 70 h		Austritt [Vol.-ppm] t = 20 - 70 h		Stoffstromdichte $\dot{M}$ [mol/cm^{2}s]	Grenzflächenpartialdruck p^* [bar]
NO	NO	H_2S	NO	H_2S		
7	1950	1800	1770	1580	$2{,}60 \cdot 10^{-10}$	$1{,}78 \cdot 10^{-3}$
8	4200	1800	3850	1350	$5{,}05 \cdot 10^{-10}$	$3{,}86 \cdot 10^{-3}$
9	7850	1800	7360	1180	$7{,}22 \cdot 10^{-10}$	$7{,}37 \cdot 10^{-3}$
10	1950	1800	1770	1580	$3{,}17 \cdot 10^{-10}$	$1{,}57 \cdot 10^{-3}$
11	1900	3800	1600	3350	$6{,}49 \cdot 10^{-10}$	$3{,}33 \cdot 10^{-3}$
12	1900	7200	1200	6180	$10{,}47 \cdot 10^{-10}$	$6{,}13 \cdot 10^{-3}$

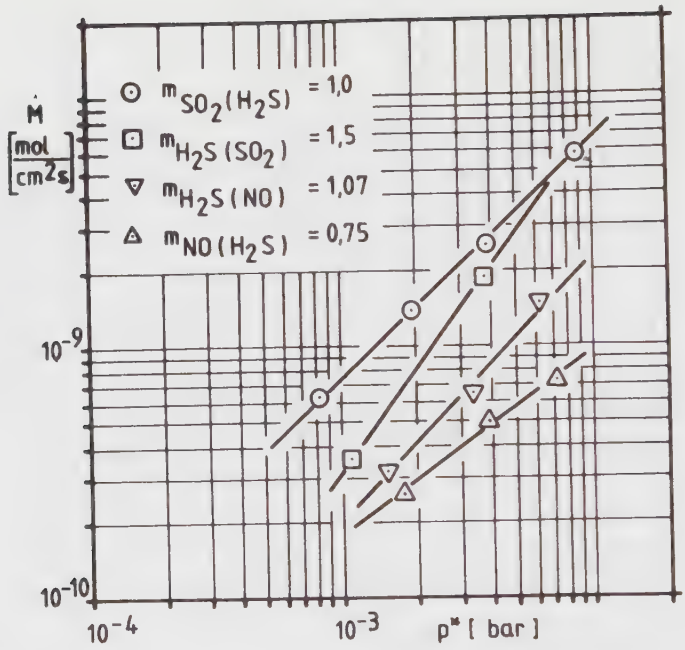


Abb. 14 Stoffstromdichte $\dot{M}$ als Funktion des Grenzflächenpartialdruckes $p^*_{SO_2}$, p^*_{NO}, $p^*_{H_2S}$

(Daten Tab. 15)

$\dot{V}_f$ = 127 l/h, g = 0,428) erhalten werden, genügen diesen Modellgleichungen (Abb. 15).

Zur großtechnischen Auslegung sollen nach einem 600 MW_{el} - Kohlekraftwerk 1,84 · 10^6 Nm^3/h Rauchgas mit einer Zusammensetzung nach Tabelle 13 (Seite 50) zur Reinigung in einer Zweistranganlage anfallen. Die Phasengrenzfläche im Labormodell beträgt $A_m = a_m \cdot V_s$ = 900 m^2/m^3 · 2,12 · 10^{-3} m^3 = 1,908 m^2. Damit ergibt sich zur Behandlung eines Rauchgasteilstromes von 1,34 · 10^6 m^3/h bei Atmosphärendruck und 125°C in einer Füllkörperpackung aus keramischen 1" ≙ 25 mm Intalox - Körpern (a = 255 m^2/m^3) ein Flüssigkeitsholdup von

Tabelle 16 Versuchsbedingungen und Ergebnisse zur SO_2-/NO - Umsetzung mit H_2S (Labor-Füllkörperkolonne)

Kontaktmedium: PEGMPE - 4 Gew.-% H_2O, 0,8 Gew.-% Lanthanacetylacetonat, 0,4 Gew.-% Co^{2+} - BAED, 1 Gew.-% Lithiumpropionat, 0,5 Gew.-% Chrom - III - acetat, 0,1 Gew.-% Magnesiumchlorid

Versuchsparameter: Konzentrationen im eintretenten Gasstrom, SO_2 = 1000 Vol.-ppm, NO = 700 Vol.-ppm, H_2S = 3000 Vol.-ppm, H_2O = 15 Vol.-%, Rest Stickstoff

Gasdurchsatz [l/h]	Verweilzeit [s]	Konzentration im austretenten Gasstrom [Vol.-ppm]			Umsatz [%]		$(c_{g,i})^{-a}$ (mol/l)$^{-a}$	
		c_{g,SO_2}	$c_{g,NO}$	c_{g,H_2S}	SO_2	NO	$\frac{(SO_2)}{(c_{g,H_2S})^{-1}}$	$(c_{g,NO})^{-0,5}$
54,3	24,0	-	12	2200	-	98,3	-	61
95,0	19,6	-	48	2350	-	93,1	-	31
135,8	16,5	-	150	2500	-	78,6	-	17
54,3	24,0	56	4	402	94,4	99,4	399	105
95,0	19,6	85	14	567	91,5	98,0	263	56
135,8	16,5	134	84	712	86,6	88,0	167	23

A) $c_{g,NO}^{-0,5}$ als Funktion der Verweilzeit für die Reaktion von NO mit H_2S

B) $c_{g,NO}^{-0,5}$ bzw. $(c_{g,H_2S}^{SO_2})^{-1}$ als Funktion der Verweilzeit für die simultane Reaktion von NO und SO_2 mit H_2S

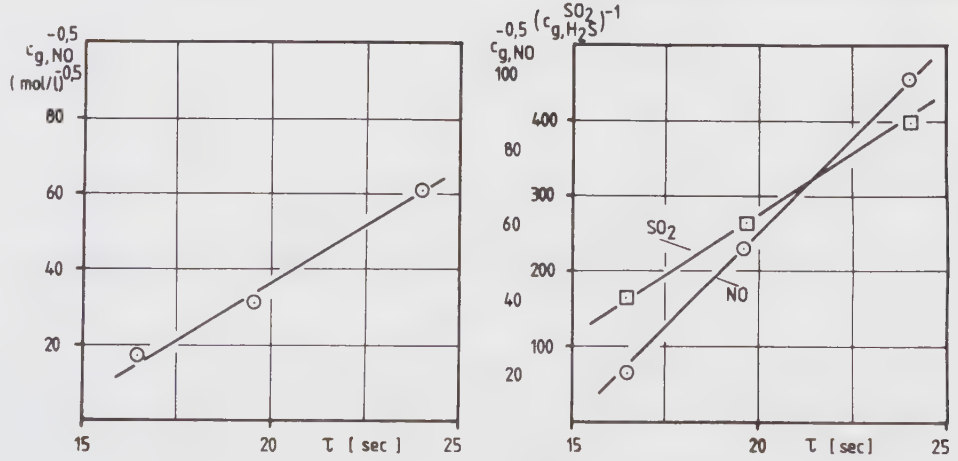


Abb. 15 $c_{g,i}^{-a}$ als Funktion der Verweilzeit

$$\varepsilon_f = 6{,}91 \cdot 10^{-4}\ m^3 \cdot 255\ m^2/m^3 \ /\ 1{,}908\ m^2 = 92\ Ltr./m^3$$

(IV - 23)

der bei einer Berieselungsstärke von ca. 50 m^3/m^2h erreicht wird. Bei einem zu Grunde gelegten Verhältnis der spezifischen Gewichte von Gas - zu Flüssigphase von $1/10^3$ folgt aus dem verwendeten Arbeitsblatt [48] für 80% der Flutbelastung eine zulässige Gasgeschwindigkeit von 2,1 m/s. Mit $D_K = (4\dot{V}_g / w_g \cdot \pi \cdot 3600)^{0,5}$ errechnet sich ein Kolonnendurchmesser von 15 Metern und für eine gasseitige Verweilzeit von 24 Sekunden eine Packungshöhe von 50 m. Die stündlich am Kopf des Reaktivabsorbers aufzubringende Menge an Kontaktmedium beträgt demnach 8900 m^3.

Die erforderlichen Baugrößen und Förderleistungen für die flüssige Phase entsprechen jenen, wie sie für Zweistranganlagen zur Reinigung (90%ige Entschwefelung, keine Entstickung) eines, bezüglich Zusammensetzung und Menge, gleichen Rauchgasstromes von $1{,}84 \cdot 10^6$ Nm^3/h mit z.B. Kalksteinsuspensionen, benötigt werden. Neben Kontaktmedien auf Basis PEGMPE (U_{SO_2} = 94,4%, U_{NO} = 99,4%; Tab. 16) eignen sich zur Durchführung der simultanen Entschwefelung und Entstickung von Gasströmen auch solche, die als katalytisch wirkende Salze Verbindungen der Seltenen Erden, der Alkalimetalle und der Übergangselemente in anderen wasserenthaltenden organischen Flüssigkeiten, wie Phosphorsäureestern z.B. Tri - n - butylphosphat, oder Polyglykolen mit einem mittleren Molekulargewicht ab 250 g/mol, oder weiteren Oligoglykoldialkylethern z.B. Tetraethylenglykoldimethylether, aufweisen.

Unter analogen Versuchsbedingungen, wie in Tab. 16 wiedergegeben, werden für Tetraethylenglykoldimethylether vergleichbare Umsatzgrade (U_{SO_2} = 94,0%, U_{NO} = 97,1%), für Tri - n - butylphosphat bei gleichbleibend hohem Entstickungsgrad (U_{NO} = 97,3%) erhöhte Entschwefelungsgrade (97,4%) und für Polyethylenglykol 400 etwas geringere Umsatzgrade (U_{SO_2} = 89%, U_{NO} = 93%) erhalten.

Bei Verwendung von organischen Flüssigkeiten ist neben ihrer Eignung als Reaktionsort ihr Dampfdruck von Bedeutung. In Tab. 17 ist die bei Phasengleichgewichtsberechnungen, zur SO_2 - Löslichkeit in den organischen Flüssigkeiten, erhaltene Beladung der Gasphase mit der schwerer flüchtigen Komponente (SF) wiedergegeben. Die für den Gasstrom eines 600 MW - Blocks von $1{,}84 \cdot 10^6$ Nm^3/h berechneten Beladungen verdeutlichen, daß sich lediglich für Polyglykole mit einem mittleren Molekulargewicht von mindestens 250 g/mol eine Abkühlung des Reingasstromes und gegebenenfalls eine adsorptive Stufe zur Wiedergewinnung der organischen Flüssigkeit erübrigen dürfte.

Tabelle 17 Beladung der Gasphase mit der schwerer flüchtigen Komponente in Systemen SO_2 - organische Flüssigkeit in kg SF/Nm^3 Gas bei 1 bar

Temp. [°C]	Tri - n - butylphosphat	Tetraethylenglykoldimethylether	Pentaethylenglykolmethylisopropylether	Triethylenglykol	Polyethylenglykol 250
25	$4{,}8 \cdot 10^{-5}$	$3{,}0 \cdot 10^{-5}$	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$	$2{,}7 \cdot 10^{-12}$
	88	55	46	29	$5\ 10^{-6}$ x
40	$2{,}9 \cdot 10^{-4}$	$5{,}0 \cdot 10^{-4}$	$2{,}3 \cdot 10^{-4}$	$6{,}0 \cdot 10^{-5}$	$6{,}5 \cdot 10^{-10}$
	534	920	423	110	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$ x
80	$2{,}2\ 10^{-2}$	$6{,}0 \cdot 10^{-2}$	$9{,}7 \cdot 10^{-3}$	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$	$6{,}9 \cdot 10^{-7}$
	40480	110400	17848	2024	1.27 x
100	$1{,}0 \cdot 10^{-1}$	$3{,}0 \cdot 10^{-1}$	$2{,}8 \cdot 10^{-2}$	$3{,}8 \cdot 10^{-3}$	$7{,}8 \cdot 10^{-7}$
	184000	552000	51520	6992	1,44 x
120	$3{,}9 \cdot 10^{-1}$	2,1	$1{,}3 \cdot 10^{-1}$	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	$8{,}9 \cdot 10^{-7}$
	717600	3864000	239200	18400	1,64 x

x - Beladung eines Gasstromes von $1{,}84 \cdot 10^6$ Nm^3/h mit organischer Flüssigkeit in kg

3.2 Die Erzeugung des Reduktionsmittels Schwefelwasserstoff

Für den in Kapitel 3.1 betrachteten Fall der Rauchgasreinigung eines mit Steinkohle befeuerten 600 MW_{el} - Blocks müssen ca. 8 t/h H_2S für die Reduktion der Stick- und Schwefeloxide bereit gestellt werden. Zwar enthalten Naturgasvorkommen bis 40% H_2S, auch reine H_2S - Vorkommen wurden bereits gefunden, zudem ist gereinigter, wasserfreier Schwefelwasserstoff problemlos in normalen Stahlbehältern lagerbar, doch dürfte seine extreme Toxizität (MAK 15 mg/m^3 = 10ppm) und seine Explosionsfähigkeit im Gemisch mit Luft (4,5 - 45%) den Transport größerer Mengen über weite Strecken ausschließen.Für die Erzeugung vor Ort sind in Tabelle 18 einige der bekannten Synthesemöglichkeiten für H_2S [7, S, Supl., Vol. 4a] wiedergegeben, wovon die Reaktion 4, auf Grund der engen Beziehung zu Kapitel 1 und 2, wie auch der zu erwartenden geringen Neigung zur Bildung von Nebenprodukten, hier näher betrachtet werden soll.

$$CS_2 + H_2O \rightleftharpoons COS + H_2S \qquad (2 - 2)$$

$$COS + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2S \qquad (1 - 3)$$

$$CS_2 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2S \qquad (2 - 3)$$

Schwefelkohlenstoff ist eine transportierbare, lagerbare und handhabbare Chemikalie, [63] der Gefahrenklasse AI, Zündgruppe D, Explosionsklasse 3, die in der Bundesrepublik Deutschland, bei einer derzeitigen Jahresproduktion von ca. 100000 t, vor allem bei der Herstellung von Zellwolle, Cellophan und Rayon , sowie als Ausgangsstoff der CCl_4 - Erzeugung Verwendung findet.

Für die Gleichung (2 - 3) ergibt sich eine mit steigender Temperatur in Richtung der Edukte verschobene Lage des Gleichgewichtes. Deshalb ist es anzustreben bei möglichst tiefer Temperatur zu arbeiten und zur Anhebung der Reaktions-

Tabelle 18 Auswahl an Synthesemöglichkeiten für Schwefelwasserstoff

Reaktion	Bemerkung
1 $S_2 + 2H_2 \rightleftharpoons 2H_2S$	100% Ausbeute, der durch Metalloxide und Metallsulfide heterogen katalysierbaren Reaktion, bei Temperaturen zwischen 300 und 500°C, möglich.
2 $2S_2 + CH_4 \rightleftharpoons CS_2 + 2H_2S$	An aktivierten Aluminiumoxidkatalysatoren bei 650°C ca. 94% Ausbeute. Bei Verwendung höherer Kohlenwasserstoffe enthält das Produktgas ungesättigte Kohlenwasserstoffe
3 $CS_2 + H_2 \longrightarrow H_2S, CH_4, C$	Bei höheren Temperaturen läuft die Hydrierung von CS_2 nach zwei verschiedenen Reaktionen ab: $CS_2 + 4H_2 \longrightarrow 2H_2S + CH_4$ und $CS_2 + 2H_2 \longrightarrow 2H_2S + C$ Bei tieferen Temperaturen enthält das Produktgas verschiedene Organo - Schwefelverbindungen z.B. CH_3SH, $(CH_3)_2S$, $CH_2(SH)_2$ Thioformaldehyd und Thiophen.

Fortsetzung Tabelle 18

	Reaktion	Bemerkung
4	$CS_2 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2S$ (2 - 3)	Homogen und heterogen katalysierbarer Zweistufenprozeß: $CS_2 + H_2O \rightleftharpoons COS + H_2S$ (2 - 2) $COS + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2S$ (1 - 3) mit Ausbeuten nahe 100%
5	$SO_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2H_2O + H_2S$	Hydrierung des SO_2 an Ni_3S_2 und Re_2S_7 ohne größere Elementarschwefelbildung möglich
6	$SO_2 + CH_4 \rightleftharpoons 2H_2O + CO + H_2S$ (CS_2, COS, S)	Die Bildung von Elementarschwefel, COS und CS_2 ist auch bei hohem Methanüberschuß sehr groß. Desgleichen gilt für höhere Kohlenwasserstoffe.

geschwindigkeit einen Katalysator zu verwenden. Die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen, mit Hilfe des in Abbildung 16 schematisch dargestellten Versuchsaufbaues eines Festbettreaktors, zeigen die hohe Wirksamkeit, bezüglich der CS_2 - Hydrolyse, zweier handelsüblicher Kontakte (Tab.19), einerseits auf Basis Kobaltoxid/Molybdänoxid auf Aluminiumoxidträgermaterial (M 8 - 10), wie er in der Mineralölindustrie zur Raffination der Produkte durch katalytische Umsetzung mit Wasserstoff Anwendung findet, zum anderen eines reinen Aluminiumoxid - Kontaktes (R 10 - 15) wie er zur Reinigung des Produktgases der Vergasung von schwerem Heizöl eingesetzt wird.
Der für die Untersuchungen eingesetzte Labor - Integral - Festbettreaktor hatte eine Länge von 82 cm und einen Innendurchmesser von 4 cm. Die gewünschte Temperatur im Inneren des wärmeisolierten Reaktors wurde mit Heizbandagen über Leistungssteller eingeregelt. Um zu große Wärmeverluste an den Rohrflanschen und den Zu- und Ableitungen zu verhindern wurden diese ebenfalls beheizt.
An der Längsseite angebrachte, mit Ventilen zu verschließende Zapfstellen und eine wärmeleitend an der Rohraußenseite angebrachte Führungshülse für ein Thermoelement erlauben die Aufnahme eines axialen Konzentrations - bzw. Temperaturprofils. Der reproduzierbar gemessene und mit Hilfe eines Standard - Rechenprogramms zur Analyse und Auslegung von Schüttschichtreaktoren " Fibsas " [64] berechnete Konzentrations- und Temperaturgang über die Reaktorlänge ist für den aluminiumoxidischen Katalysator (R 10 - 15) in Tab. 20 und Abb. 17, für den Kobalt-/Molybdänkontakt (M 8 - 10) in Tab. 21 und Abb. 18 wiedergegeben. Zur Analyse des experimentellen Datenmaterials wird von einfachen Potenzansätzen für die Geschwindigkeiten der Reaktionen nach den Gleichungen (2 - 2) und (1 - 3) ausgegangen:

$$R(1) = k_{o_1} \cdot \exp\,(-E_{A_1}/RT) \cdot [CS_2]^{n_1,1} \cdot [H_2O]^{n_2,1} \qquad (3-2)$$

$$R(2) = k_{o_2} \cdot \exp\,(-E_{A_2}/RT) \cdot [COS]^{n_1,2} \cdot [H_2O]^{n_2,2} \qquad (3-3)$$

Die Ansätze enthalten acht zu optimierende Variable, zwei präexponentielle Faktoren (k_o), zwei Aktivierungsenergien (E_A), sowie vier Reaktionsordnungen (n).

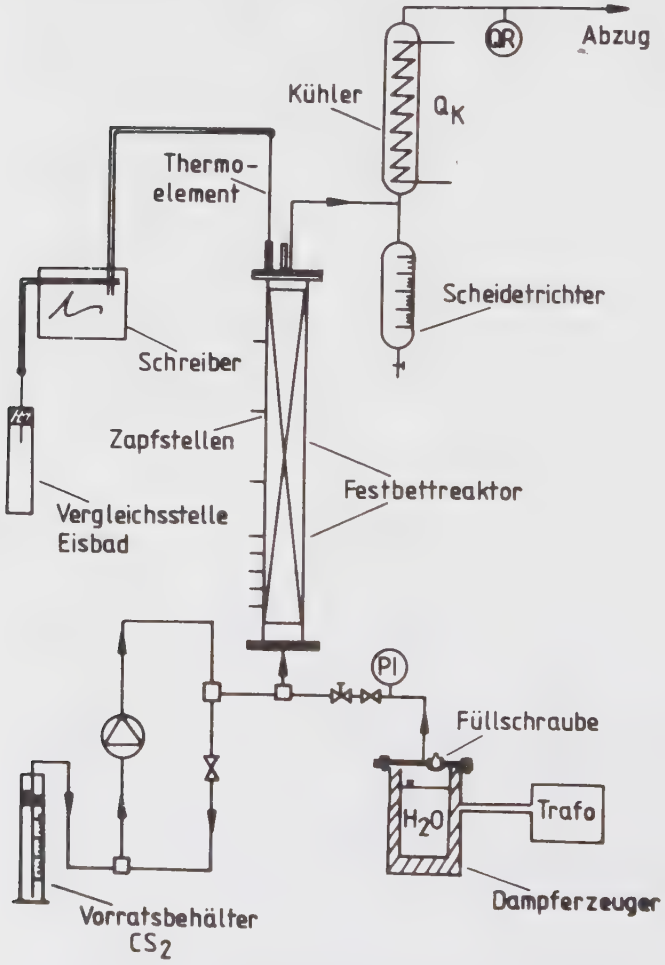


Abb. 16 Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus - Integral - Festbettreaktor -

Tabelle 19 Zusammensetzung und Eigenschaften der Katalysatoren

R 10 - 15%		M 8 - 10%	
		Zusammensetzung	
Al_2O_3	mind. 95 Gew.-%	MoO_3	ca. 13,5 Gew.-%
Verunreinigungen	ca. 0,2 Gew.-%	CoO	ca. 5,0 Gew.-%
		SiO_2	ca. 2,0 Gew.-%
		SO_4	3,0 Gew.-%
		Na_2O	0,7 Gew.-%
		Al_2O_3	Rest (Träger)
Glühverlust	ca. 5 Gew.-%	Glühverlust	ca. 3 Gew.-%
Lieferform	Strangpreßlinge	Lieferform	Strangpreßlinge
Druckfestigkeit	ca. 10 kg/cm^2	Druckfestigkeit	ca. 4,5 kg/cm^2
Arbeitstemperatur	180 - 400°C	Arbeitstemperatur	200 - 400°C
Temperaturbeständigkeit	700°C	Temperaturbeständigkeit	500°C
wahre Dichte	3,16 g/cm^3	wahre Dichte	3,58 g/cm^3
Scheindichte	1,10 g/cm^3	Scheindichte	1,29 g/cm^3
spez. Porenvolumen(He)	505 mm^3/g	spez. Porenvolumen(He)	493 mm^3/g
spez. Porenvolumen(Hg)	131,6 mm^3/g	spez. Porenvolumen(Hg)	32,0 mm^3/g
Porosität des Kat.-Korns	0,65	Porosität des Kat.-Korns	0,64
BET Oberfläche (ORR - Analyser)	257,1 m^2/g	BET Oberfläche (ORR - Analyser)	219,0 m^2/g

Fortsetzung Tabelle 19

R 10 - 15 *		M 8 - 10*	
Wärmeleitfähigkeit	$2,9 \cdot 10^{-3}$ J/cm sec ^{o}C	Wärmeleitfähigkeit	$2,7 \cdot 10^{-3}$ J/cm sec ^{o}C
Durchmesser	4 mm	Durchmesser	1 mm
Länge	3 - 15 mm	Länge	2 - 8 mm

* Produkt der BASF - AG, Ludwigshafen

Tabelle 20 CS_2 - Hydrolyse an Al_2O_3 - Kontakt (R 10 - 15)

Versuch 2 [66], Reaktordruck 3 bar, t^E=134°C , $\dot{V}^E_{CS_2}$ = 6 ml/h, $\dot{V}^E_{H_2O}$ = 48 ml/h

Meßstelle	Abstand	Temp. (K) gemessen	Temp.(K) berechnet	$X_{gemessen}$, v.l.n.r. $H_2O, H_2S, CO_2, CS_2, COS$	$X_{berechnet}$, Fibsas
1	0 = Eingang	407	407	0,9570/0,0000/0,0000/0,0430/0,0000	0,9570/0,0000/0,0000/0,0430/0,0000
2	5	448	448	0,9461/0,0076/0,0103/0,0358/0,0020	0,9317/0,0252/0,0118/0,0358/0,0016
3	10	457	457	-	0,9073/0,0496/0,0242/0,0176/0,0010
4	15	460	460	0,8826/0,0715/0,0398/0,0060/0,0001	0,8926/0,0643/0,0318/0,0151/0,0006
Meßstellen 5,6 werden berechnet; gemessene Temperaturen 460, 460					
7	40	444	444	0,8722/0,0831/0,0417/0,0030/0,0030	0,8730/0,0839/0,0419/0,0009/0,0009
8	55	432	432	0,8714/0,0857/0,0427/0,0002/0,0000	0,8716/0,0853/0,0426/0,0003/0,11E-04

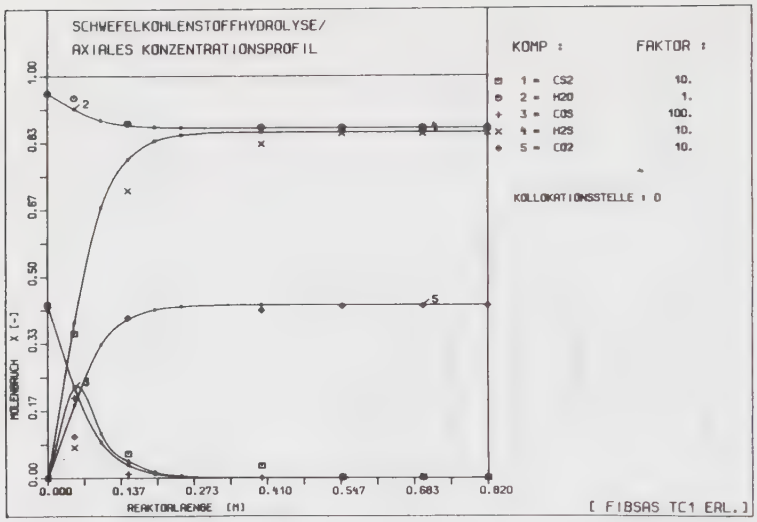
Fortsetzung Tabelle 20

9	70	424	424	0,8714/0,0857/0,0428/ 0,0002/0,0000	0,8712/0,0857/0,0428/ 0,0001/0,36E-05
10	82 = Ausgang	421	419	0,8712/0,8580/0,0429/ 0,0001/0,0000	0,8711/0,0858/0,0429/ 0,16E-05

Parameter	Untere Grenze	Schätzwert	Obere Grenze
k_{o_1}	.111192E+02	.124144E+02	.137095E+02
E_{A_1}	.298623E+08	.302363E+08	.306103E+08
k_{o_2}	.157983E+01	.248658E+01	.339334E+01
E_{A_2}	.150210E+08	.159675E+08	.169140E+08

Fortsetzung Tabelle 20

Parameter	Untere Grenze	Schätzwert	Obere Grenze
$n_1,1$	.115966E+01	.116063E+01	.116161E+01
$n_1,2$	.105922E+01	.110231E+01	.114539E+01
$n_2,1$	.983160E+00	.999916E+00	.101667E+01
$n_2,2$	-.619899E-01	.997434E+00	.205686E+01



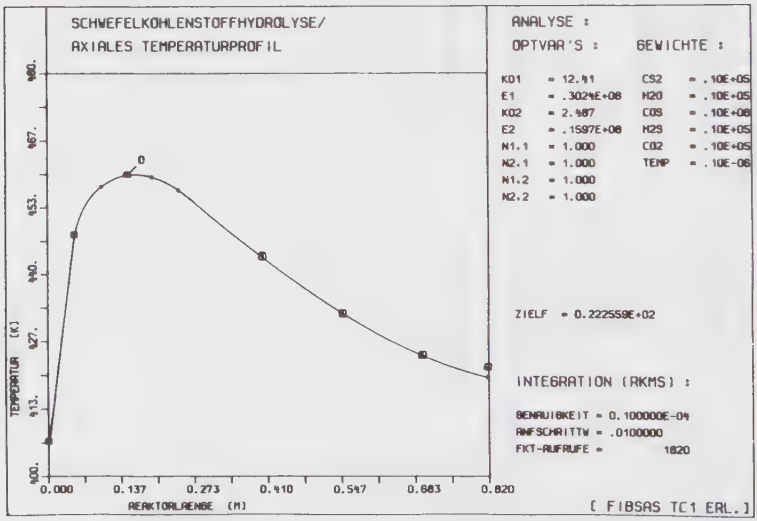


Abb. 17 CS_2 - Hydrolyse an Al_2O_3 - Kontakt (R 10 - 15)

Tabelle 21 CS_2 - Hydrolyse an Kobalt-/Molybdänkontakt (M 8 - 10)

Versuch 3 [66], Reaktordruck 3 bar, t^E=134°C , $\dot{V}^E_{CS_2}$ = 8 ml/h, $\dot{V}^E_{H_2O}$ = 50 ml/h

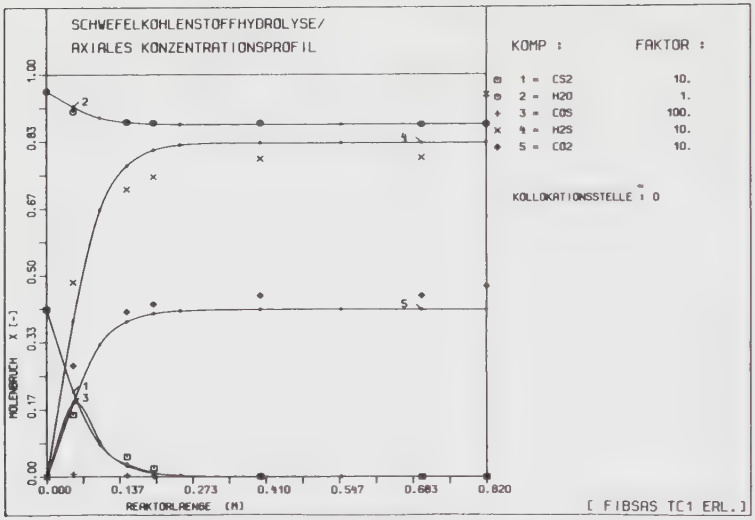
Meßstelle	Abstand (cm)	Temp.(K) gemessen	Temp.(K) berechnet	$X_{gemessen,v.l.n.r.}$ H_2O,H_2S,CO_2,CS_2,COS	$X_{berechnet,v.l.n.r.}$ H_2O,H_2S,CO_2,CS_2,COS
1	0 = Eingang	407	407	0,9585/0,0000/0,0000/ 0,0415/0,0000	0,9585/0,0000/0,0000/ 0,0415/0,0000
2	5	448	443	0,9079/0,0483/0,0275/ 0,0154/0,0007E-01	0,9216/0,00368/0,0182/ 0,0228/0,3154E-03
3	10	459	457	-	0,8950/0,0634/0,0316/ 0,0097/0,1335E-03
4	15	460	462	0,8820/0,0714/0,0410/ 0,0049/0,0003E-01	0,8834/0,0750/0,0375/ 0,0039/0,4386E-04
5	20	465	465	0,8802/0,0746/0,0429/ 0,0021/0,2000E-04	0,8785/0,0799/0,0399/ 0,0015/0,1379E-04
6	25	465	466	-	0,8766/0,818/0,0409/ 0,5675E-03/0,3598E-05

Fortsetzung Tabelle 21

7	40	457	457	0,8791/0,0790/0,0449/ 0,60000E-04/0,0000	0,8755/0,08296/0,0414/ 0,3281E-04/0,0000
8	55	441	440	-	0,8755/0,0821/0,0414/ 0,2302E-05/0,0000
9	70	425	425	0,8756/0,0793/0,0045/ 0,1600E-04/0,0000	0,8755/0,0829/0,0414/ 0,2458E-06/0,0000
10	82 = Ausgang	422	419	0,8756/0,0949/0,0474/ 0,1000E-04/0,0000	0,8755/0,0830/0,0415/ 0,1192E-06/0,0000

Fortsetzung Tabelle 21

Parameter	Untere Grenze	Schätzwert	Obere Grenze
k_{o_1}	.129798E+02	.130245E+02	.130692E+02
E_{A_1}	.302521E+08	.302522E+08	.302522E+08
k_{o_2}	.290632E+01	.301264E+01	.311896E+01
E_{A_2}	.160157E+08	.160157E+08	.160157E+08
$n_{1,1}$	.923754E+00	.924853E+00	.925952E+00
$n_{1,2}$	.111114E+01	.112049E+01	.112984E+01
$n_{2,1}$	.547387E+00	.571021E+00	.594656E+00
$n_{2,2}$	.879872E+00	.886774E+00	.893676E+00



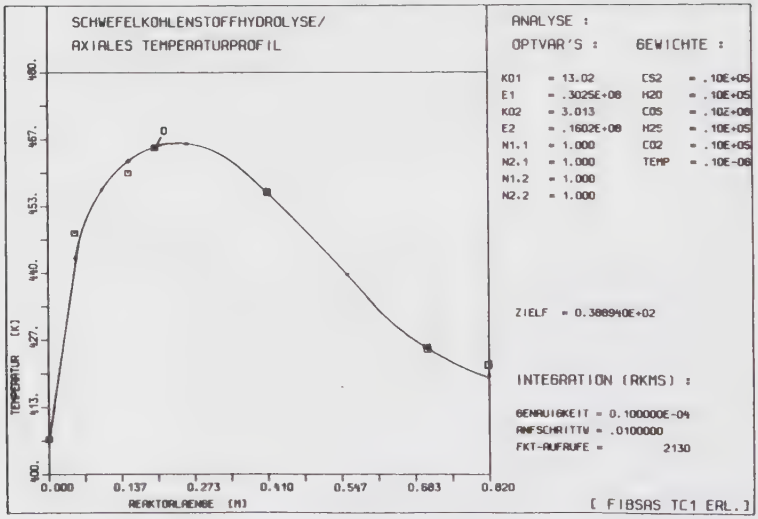


Abb. 18 CS_2 - Hydrolyse an Kobalt- / Molybdänkontakt (M 8 - 10)

Als Schätzwerte können der Arbeit von Namba und Shiba [65] entnommen werden: k_{o_1} = 6,1 und k_{o_2} = 2,8 $[m^3/kmol]^{n-1}$ · 1/s, mit n = n_1,1 + n_2,1; E_{A_1} = 40,13 kJ/mol und E_{A_2} = 11,70 kJ/mol. Die errechneten, optimalen Variablen ausgewählter Meßreihen sind in den Tabellen 20 und 21 mit aufgeführt.
Ausgangspunkt für die Auslegung eines Reaktors sei die Rauchgasreinigung für ein Kohlekraftwerk mit 600 MW_{el} - Leistung (Tabelle 13). Entsprechend der stöchiometrischen Gleichung (2 - 3) sind 2,471 kg/s CS_2 und 1,1706 kg/s H_2O zur Erzeugung von 7,96 t/h H_2S erforderlich, somit eine Gesamtmenge an Edukten von 3,641 kg/s.
Für eine gewählte Querschnittsbelastung von 1 kg/m^2s ergibt sich eine Querschnittsfläche von 3,641 m^2. Der Reaktor soll, wie für exotherme Reaktionen üblich, als Rohrbündelreaktor gefertigt werden. Der Einzelrohrdurchmesser wird zu 5 cm, entsprechend einer Einzelrohrquerschnittsfläche von 1,9635 · 10^{-3} m^2, die Katalysatorkornabmessung zu 7 x7 mm angenommen, womit sich ein Rohr- zu Korndurchmesserverhältnis von 7 : 1 ergibt. Bezogen auf die Einzelrohrquerschnittsfläche ergeben sich 1875 Rohre, die bei 1,2 Teilung einen Reaktordurchmesser von ca. 2,7 m erfordern.
Mit Hilfe des Programmteiles zur Auslegung, des Rechenprogrammes "Fibsas" [64], kann der Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die zu erreichende H_2S - Bildung untersucht werden. Wie zu erwarten, haben Temperatur, Querschnittsbelastung, Rohrlänge und Zulaufmolenbruch einen starken Einfluß. Abänderungen im Zusammenhang mit dem Katalysator, wie z.B. dessen Abmessung, Schüttdichte, Lückenvolumen und Wärmeleitfähigkeit zeigen nur einen geringen Einfluß. Da es sich um volumenbeständige Reaktionen handelt, hat eine Druckänderung keinen Einfluß. So ergeben sich z.B. für die Eingangsmolenbrüche $X^E_{H_2O}$ = 0,67, $X^E_{CS_2}$ = 0,33 und eine Querschnittsbelastung von 1,25 kg/m^2s bei einer Rohrlänge von 7,10 m und einer Eingangstemperatur von 360°C, am Ausgang des Reaktors mit einer (R 10 - 15) - Schüttung die Molverhältnisse X^A_{COS} = 0,0193 und $X^A_{CS_2}$ = 0,0395. Diese beiden Produktmolenbrüche liegen in etwa um den Faktor 100 über den endgültig erreichten Werten (Tabelle 22), so kann z.B. die CS_2 - Endkonzentration bei gleicher Eintritts-

temperatur (360°C) und gleicher Verweilzeit (Reaktorlänge 7,10 m) durch Absenken der Querschnittsbelastung auf 1 kg/m^{2}s und Anwesenheit eines größeren Wasserdampfüberschußes $X^E_{H_2O}$ = 0,85 auf $X^A_{CS_2}$ = 0,0008 gesenkt werden. Der berechnete Verlauf der Konzentration und der Temperatur über einer (R 10 - 15) - Schüttung ist in Abb. 19, über einer (M 8 - 10) - Schüttung in Abb. 20 wiedergegeben.

Die erreichte maximale Temperatur liegt für beide Katalysatoren innerhalb der zulässigen Arbeitsbereiche (Tab. 19). Die erreichten hohen Umsatzgrade für CS_2 betragen für den Katalysator (R 10 - 15) 99,33%, für den Katalysator (M 8 - 10) 99,86%. Die Differenz im Umsatzgrad von 0,53% entspricht allerdings einer Menge von 44 kg/h CS_2. Der in Tabelle 22 angegebene Molenbruch für die Produkte am Katalysator M 8 - 10 entspricht für CS_2 140 Vol.-ppm, für COS 70 Vol.-ppm. Gemäß dem Verfahrensvorschlag des Kapitels 3.1 wird der Produktgasstrom von 5242 Nm^3/h dem zu reinigenden Rauchgasstrom von 1,84 · 10^6 Nm^3/h zugemischt. Unter der Annahme, daß CS_2 und COS, im Kontaktmedium nach Kapitel 3.1, weder absorbiert noch hydrolysiert werden, enthält der Abgasstrom 0,4 Vol.-ppm CS_2 und 0,2 Vol.-ppm COS, entsprechend einer emittierten CS_2 - Menge von 1 kg/h. Legt man die derzeit gültigen MAK - Werte (COS = 30 Vol.-ppm, CS_2 = 10 Vol.-ppm) als Reinheitsforderung zu Grunde, so ist das durch heterogen katalysierte Hydrolyse von CS_2 erzeugte Reduktionsgas als H_2S - Lieferant geeignet.

Tabelle 22 Errechnete Betriebsdaten zur CS_2 - Hydrolyse in großtechnischen Reaktoren

Katalysator	
R 10 - 15	M 8 - 10
Molenbruch	Molenbruch
$x^E_{H_2O} = 0,85$	$x^E_{H_2O} = 0,85$
$x^E_{CS_2} = 0,15$	$x^E_{CS_2} = 0,15$
$x^A_{H_2S} = 0,2980$	$x^A_{H_2S} = 0,2996$
$x^A_{CO_2} = 0,1488$	$x^A_{CO_2} = 0,1497$
$x^A_{COS} = 0,3995$ E-03	$x^A_{COS} = 0,7169$ E-04
$x^A_{CS_2} = 0,7893$ E-03	$x^A_{CS_2} = 0,1403$ E-03
Umsatz	Umsatz
$U_{CS_2} = 99,33\%$	$U_{CS_2} = 99,86\%$
Temperatur	Temperatur
$T^E = 362^oC$	$T^E = 362^oC$
$T_{max} = 410^oC$	$T_{max} = 418^oC$
$T^A = 363^oC$	$T^A = 362^oC$

E... Eintritt / A... Austritt

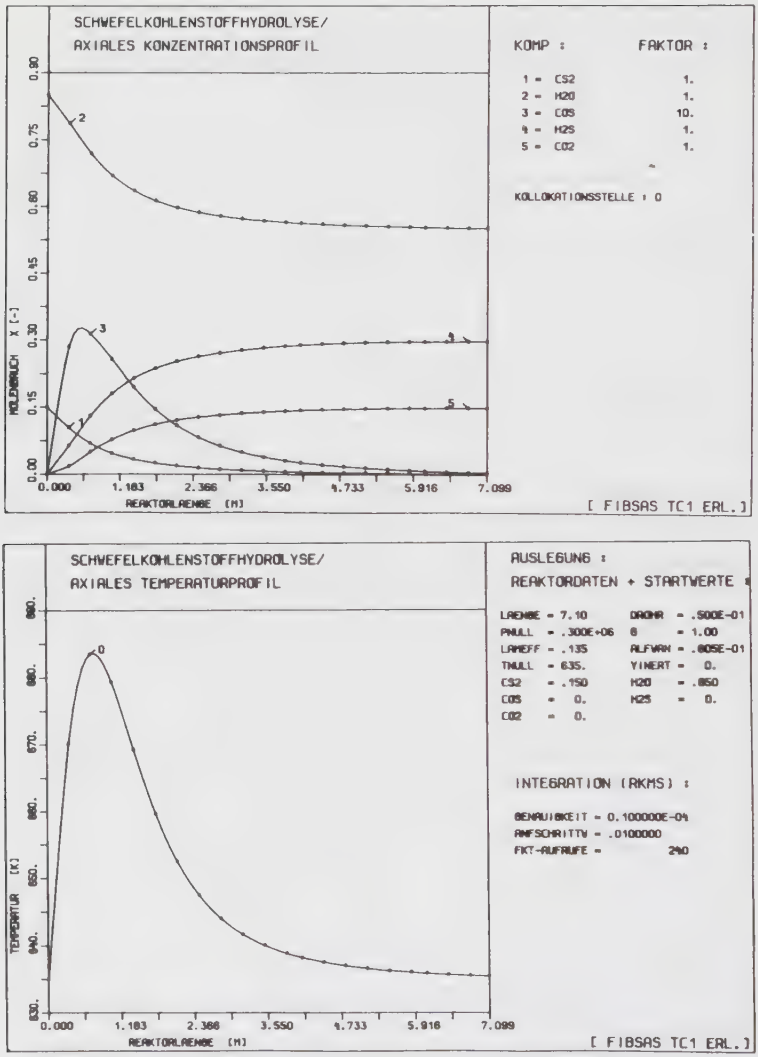


Abb. 19 Axiales Konzentrations- und Temperaturprofil für einen großtechnischen CS_2 - Hydrolyse- Reaktor (R 10 - 15)

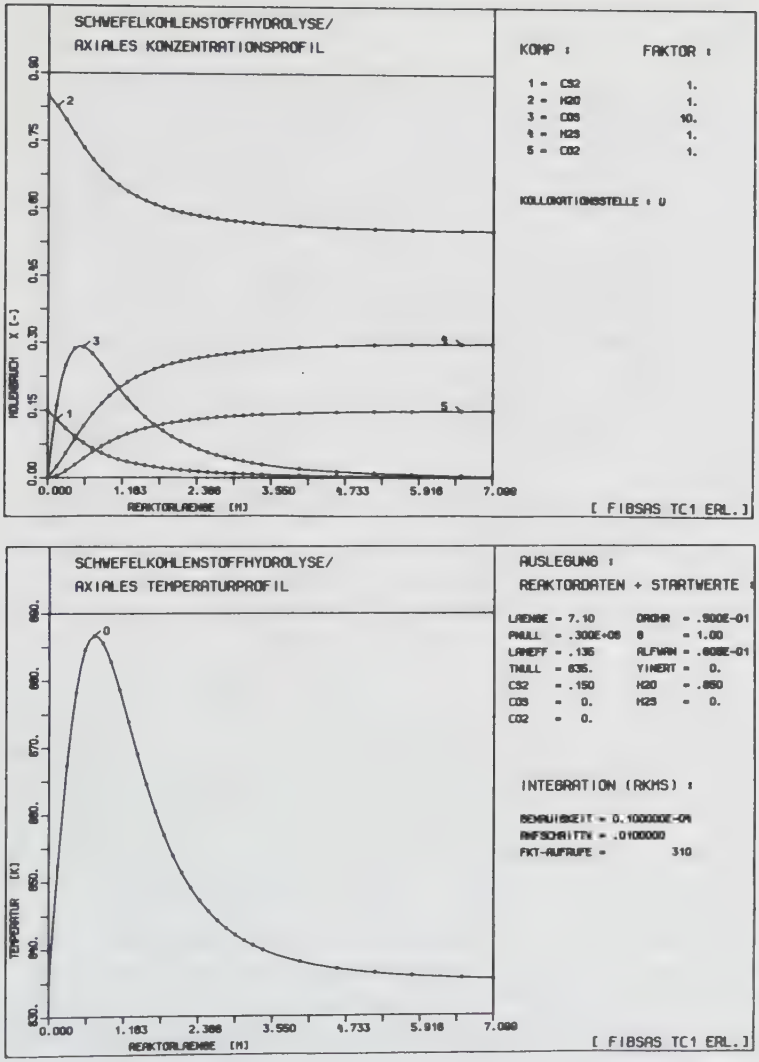


Abb. 20 Axiales Konzentrations- und Temperaturprofil für einen großtechnischen CS_2 - Hydrolyse - Reaktor (M 8 - 10)

3.3 Die Umsetzung von NO und SO_2 mit H_2S, CS_2 bzw. COS an einem festen Kontakt

Bekannt ist, daß bei der Reaktion von SO_2 mit H_2S bzw. von SO_2 mit Organoschwefelverbindungen wie COS und CS_2 z.B. an Aluminiumoxid - Kontakten [71,72], oder der Reaktion von NO mit H_2S an Eisen(III)- oxid haltigem Silikagel [61] elementarer Schwefel gebildet wird. Von Vorteil ist dabei, daß der Bedarf an Reduktionsmittel sehr nahe an die stöchiometrisch geforderten Mengen herangeführt werden kann. Andere, auf der Reduktion der Schadgaskomponenten SO_2 und NO beruhende Reinigungsverfahren, erfordern meist 3- bis 4-fache Überschußmengen an Reduktionsmittel [70,75].
Zur Erzielung maximaler Umsatzgrade, für die Reaktionen gemäß den Bruttoreaktionsgleichungen (2 - 5) und (3 - 4) mit (3 - 8):

$$SO_2 + CS_2 \rightleftharpoons CO_2 + 3S_{fl} \qquad (3-4)$$

$$SO_2 + 2COS \rightleftharpoons 2CO_2 + 3S_{fl} \qquad (3-5)$$

$$SO_2 + 2H_2S \rightleftharpoons 2H_2O + 3S_{fl} \qquad (2-5)$$

$$2NO + CS_2 \rightleftharpoons CO_2 + N_2 + 2S_{fl} \qquad (3-6)$$

$$NO + COS \rightleftharpoons CO_2 + 1/2N_2 + S_{fl} \qquad (3-7)$$

$$NO + H_2S \rightleftharpoons H_2O + 1/2N_2 + S_{fl} \qquad (3-8)$$

oder allgemein unter Einschluß höherer Oxide

$$SO_x + xS^{2-} \rightleftharpoons (x+1)S_{fl} + xO^{2-}$$

$$NO_x + xS^{2-} \rightleftharpoons xS_{fl} + 1/2N_2 + xO^{2-},$$

zu flüssigem elementaren Schwefel, sind aus thermodynamischen Gründen Temperaturen nur wenig oberhalb des natürlichen Schwefelschmelzpunktes von 119 ^{o}C anzustreben (Tab. T2/I - 1; Kurve 1, Abb. 21), [70,72]. Bei Temperaturen unterhalb des

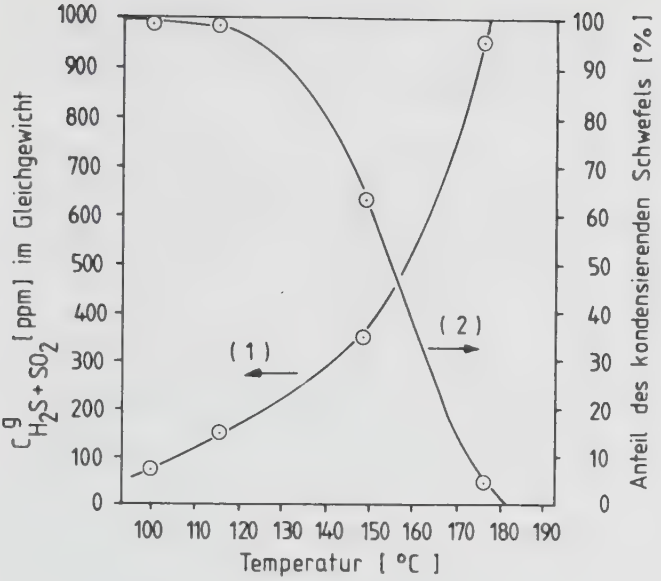


Abb. 21
Reaktion (2 - 5): Gleichgewichtskonzentration ($c^g_{H_2S + SO_2}$) im Gas, für ein Eingangsgas mit 0,6 Vol.-% H_2S, 0,3 Vol.-% SO_2, 6,0 Vol.-% H_2O, Rest: N_2 (1), sowie kondensierender Anteil des gebildeten Schwefels (2), in Abhängigkeit von der Temperatur

Schwefeltaupunktes, ab etwa 200°C, führt die Kondensation von flüssigem Schwefel (Kurve 2 in Abb. 21) [70] an den Kontakten sehr rasch zu deren Desaktivierung (vgl. Kontakte A und B in Tab. 23 u. 24). Der steile Abfall der Dampfdruckkurve mit sinkender Temperatur, für die Summe der verschiedenen Molekülarten im gesättigten Schwefeldampf [53], ist durch die Kurve 1 in Abbildung 22 dargestellt.

Die Viskositätswerte von flüssigem Schwefel weisen auf Grund unterschiedlicher Molekülstrukturen in begrenzten Temperaturbereichen eine außergewöhnliche Temperaturabhängigkeit auf (Kurve 2 u. 3 in Abb. 22) [73]. Im angestrebten Temperaturbereich zwischen 120 - 140 °C liegt der Schwefel in der Schmelze vor allem als S_8- Ring vor und besitzt überaus geringe Viskositätswerte von kleiner 10 mPa·s. Dennoch fließt im geschmolzenen Zustand aufgebrachter Schwefel, bei Temperaturen von ca. 130 °C und unter Anwesenheit von H_2S und SO_2 im Reaktionsgasgemisch, nicht frei von der Oberfläche herkömmlicher Claus- und Hydrolyse- Kontakte auf Basis γ- Aluminiumoxid ab (Kontakte A,E,F,G in Tab. 23 u. 24).
Aktivierte Aluminiumoxide weisen zwei Arten von aktiven Zentren auf und zwar Lewis- und Brönsted- Zentren. An einer Aluminiumoxidoberfläche stellen die ungeschützten Aluminiumatome Lewis-Säuren (Elektronenakzeptoren), die ungeschützten Sauerstoffatome Lewis- Basen (Elektronendonatoren) dar. Die Brönsted-Zentren (wahre Säure- Base Paare) entstehen durch Protonierung der ungeschützten Sauerstoffatome oder durch Anlagerung von Wassermolekülen an die Lewis- Säure- Zentren. Nucleophile Agenzien sind jedoch in der Lage den Schwefelring zu öffnen [74], so daß im Kontakt mit Aluminiumoxiden der Anteil an kettenförmigen Schwefelmolekülen in der Schmelze erhöht werden könnte. In Gegenwart von SO_2, selbst eine starke Lewis - Säure, wird dieses vornehmlich an den oxidischen Stellen der Aluminiumoberfläche absorbiert und befähigt seinerseits nucleophil zu reagieren. Die Haftung von elementarem Schwefel an einer mit SO_2 abgesättigten Oberfläche könnte somit auf der Ausbildung von Polysulfan - Sulfonen [77] beruhen. Andererseits ist bekannt, daß durch nucleophilen Angriff polysulfidische

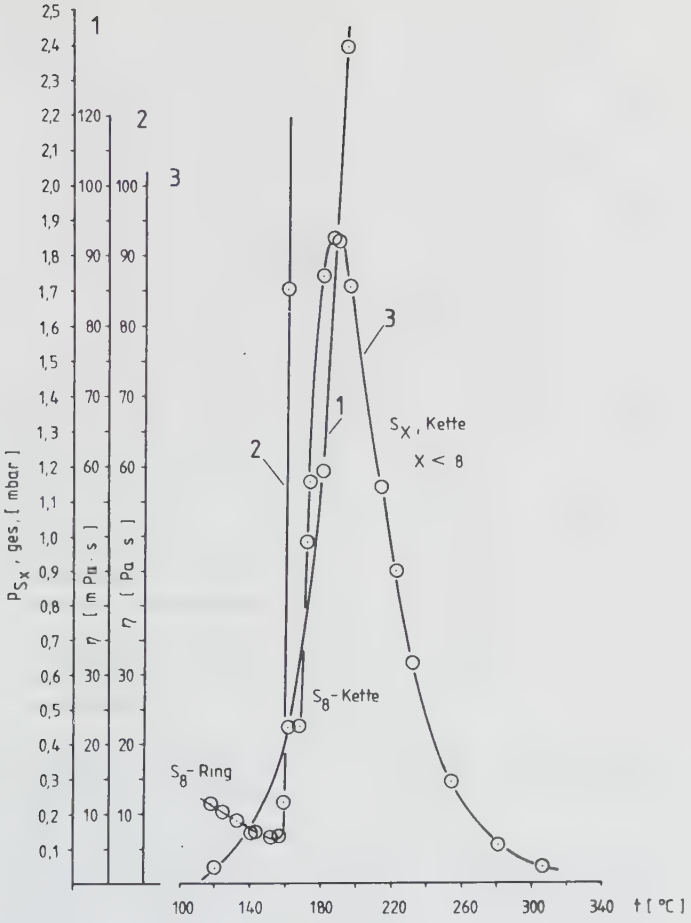


Abb. 22

Dampfdruckkurve für die Summe der verschiedenen Molekülarten im gesättigten Schwefeldampf (1) und Viskosität der Schwefelschmelze (2,3), in Abhängigkeit von der Temperatur

Ketten auch wieder abgebaut werden können[77], sie sind lediglich pseudostabil. Elemente, die befähigt sind leicht Polysulfide zu bilden, sind in der Gruppe III A des Periodensystems der Elemente, der Lanthanidenreihe und der Actinidenreihe zu finden [76]. Dabei besitzen die Oxide z.B. der Elemente der Seltenen Erden eindeutig basischen Charakter und unterscheiden sich so vom amphoteren Oxid des Aluminiums. Dies könnte die Beobachtung erklären, daß beim Überleiten von H_2S - SO_2-(NO-) Gasgemischen über hydroxidische, seltenerdmetallhaltige Präzipitate unmittelbar nach Versuchsbeginn elementarer Schwefel aus dem Reaktionsgasgemisch kondensiert werden kann [68]. Geeignete, "sulfurphobe" Präzipitate werden dadurch erhalten,daß Aluminiumhydroxid- Verbindungen, z.B. Aluminiumhydroxidacetat, gemeinsam mit Salzen der Elemente der Gruppe III A des Periodensystems der Elemente, z.B. des Lanthans, der Lanthanide oder der Actinide in Wasser, organischen polaren Lösungsmitteln wie niederen Alkoholen oder Ketonen, oder unpolaren Kohlenwasserstoffen wie z.B. Pentan, gelöst bzw. dispergiert werden. Durch Auftrocknung dieser Lösungen bzw. Dispersionen, z.B. mit Hilfe eines Rotationsverdampfers (Abb. 23), können die amorph oder undeutlich mikrokristallin anfallenden Partikel der Wirksubstanzen auf inerte Trägermaterialien wie z.B. α- Aluminiumoxid aufgebracht werden[*]. Dabei ist die Mitverwendung von hydraulischen Bindern, z.B. von Aluminiumzement oder Kunstharzen möglich. Von Vorteil ist für einen einfachen Verfahrensablauf, daß die so erhaltenen Schalenkontakte nach der Formgebung, bei nicht zu hohen Anforderungen an ihre mechanische Festigkeit, nicht mehr kalziniert werden müssen.Ein typischer Vertreter dieser Art von Kontakten ist der Kontakt H-7 (Tab. 23 u. 24) der, bei allerdings nur kleinen zulässigen gasseitigen Raumgeschwindigkeiten, bis zu einer erzeugten Schwefelmenge von ca. 30 g S/ 100 g Kontakt wirksam bleibt. Gegen die gleichzeitige Anwesenheit von Sauerstoff und Wasserdampf im Gasgemisch (in Rauchgasen stets gegeben) erweist sich der Kontakt H-7 wesentlich weniger empfindlich als herkömmliche Claus- Kontakte (vgl. Kontakt G in Tab. 24).
Die Desaktivierung von Claus- Kontakten durch die Anwesenheit

[*] Zur Herstellung von Schalenkontakten s.a. [78] .

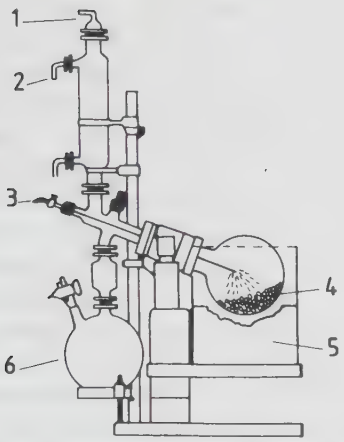


Abb. 23 Apparativer Aufbau zur Herstellung von Schalenkatalysatoren
1 Vakuumanschluß, 2 Kühlwasseranschluß, 3 Zulauf der Schalenmaterial - Suspension, 4 Trägermaterial, 5 Heizbad, 6 Vorlage für kondensierte Dispergierflüssigkeit

von Wasserdampf und Sauerstoff ist eingehend untersucht worden und wird auf eine Sulfatisierung der aktiven Zentren des Kontaktes zurückgeführt [70].
Auffällig ist hierbei, daß der Kontakt H-7 nach seiner Desaktivierung bezüglich der Umsetzung von SO_2 mit H_2S, für die Umsetzung von NO mit H_2S bei Anwesenheit von SO_2 weiterhin aktiv bleibt.
Kontakte, die eine höhere gasseitige Raumgeschwindigkeit zulassen, als solche vom Typ des Kontaktes H-7, können dadurch erhalten werden, daß aktives Aluminiumoxid in das Schalenmaterial mit eingebracht, bzw. die Aluminiumhydroxid - Verbindung durch aktives Aluminiumoxid ersetzt wird (Kontakt H-9).

Dabei können die Eigenschaften der Kontakte durch Kalzinieren, sowie durch die Beimischung zum Schalenmaterial von Salzen aus der Gruppe der Übergangselemente, entscheidend beeinflußt werden. Ein Kontakt der keine Aktivität bezüglich der Umsetzung von SO_2 mit H_2S besitzt, jedoch unbeeinflußt durch die Anwesenheit von SO_2 die Reaktion von NO mit H_2S ermöglicht, ist der Kontakt H-53. Dieser Basiskontakt könnte z.B. als Vorstufe für herkömmliche, regenerierbare Claus - Kontakte [70] dienen, die durch die gleichzeitige Anwesenheit von NO, neben Sauerstoff und Wasserdampf, besonders schnell desaktiviert werden.

Durch die Beimischung von aktiven Aluminiumoxiden zum Schalenmaterial oder durch die Überführung der hydoxidischen Aluminiumverbindungen in Aluminiumoxide durch Kalzinieren gehen die schwefelabweisenden Eigenschaften zumindest teilweise wieder verloren und die Empfindlichkeit gegen eine Desaktivierung durch Sulfatisierung der Wirksubstanzen nimmt wieder zu. Höhere gasseitige Raumgeschwindigkeiten, als für den Kontakt H-7 zulässig, werden jedoch an frisch hergestellten Aluminiumhydroxidverbindungen möglich.

Eine Reihe von Produkt- und Abgasen enthalten als Schadgaskomponenten Organoschwefelverbindungen, wie Kohlenoxisulfid (COS) und Schwefelkohlenstoff (CS_2). Auch dürfte, bei manchen der denkbaren Anwendungsmöglichkeiten der reduktiven NO- und SO_2- Entfernung, Schwefelwasserstoff auf Grund seiner Toxizität keine Akzeptanz als Reduktionsmittel finden. Deshalb wurde am Beispiel, des im Vergleich zum COS weniger gut hydrolysierbaren CS_2 untersucht, in wie weit dieser auf Stickstoffmonoxid und/oder Schwefeldioxid, unter Bedingungen ähnlich jenen wie sie in einer unmittelbar vor dem Kamin arbeitenden Rauchgasreinigungsanlage herrschen, einwirkt. Hierzu wurde ein bei 40^{o}C mit Wasserdampf gesättigter Stickstoffstrom mit CS_2, SO_2 und/oder NO beaufschlagt und über eine Katalysatorschüttung (Versuchsaufbau analog Abb. 16, S. 76) mit einer Raumgeschwindigkeit von 100 Vol/h/Vol geleitet. Die Temperatur im Reaktor lag zwischen 130 und 145 ^{o}C. Zur Herstellung

der Kontakte wurde aus herkömmlichen Claus- und Hydrolysekontaktformkörpern ein Pulver ermalen, dieses mit Aluminiumhydroxidacetat im Gewichtsverhältnis 10 : 1 vermischt und in Wasser, welches 2 Gew.-% Lanthannitrat- Hexahydrat enthielt, unter Zugabe von 1Gew.-% Natriumcarbonat- Decahydrat, angeteigt. Nach Verdampfen des Wassers wurden aus dem getrockneten Pulver 6x8 mm große Preßlinge gefertigt. Typische Konzentrationsverläufe für die Reaktionen (3 - 4) und (3 - 5) und/ oder (3 - 6) und (3 - 7) über einer Schüttung aus einem modifizierten Hydrolysekontakt (Kontakt F in Tab. 23) sind in den Tabellen 25,26,27 aufgelistet und in den Abbildungen 24,25,26 graphisch dargestellt. Über eine Versuchsdauer von 96 Stunden (entsprechend einer erzeugten Schwefelmenge von ca. 30 gS/100g Kontakt) behält dieser, bezüglich seiner chemischen Zusammensetzung und nach reaktionstechnischen Gesichtspunkten noch zu verbessernde Basiskontakt F-1 seine volle Aktivität. So sind, z.B. für die simultane Umsetzung von SO_2 und NO mit CS_2, die Reaktionspartner nach 55 cm Katalysatorschüttung nicht mehr nachweisbar und der austretende Gasstrom enthält CO_2 in stöchiometrischen Mengen (Abb. 26, Tab. 27).

Die Modifizierung der gefundenen,"sulfurphoben" Kontakte, hin zu einer höheren Aktivität, sowie die Auffindung von Möglichkeiten zur Regenerierung dieser Art von Kontakten ist Gegenstand derzeitiger Laboruntersuchungen.

Tabelle 23

Auswahl untersuchter Katalysatoren - Zusammensetzung und Eigenschaften

Katalysator	Zusammensetzung [Gew.-%]		Eigenschaften*/ Verwendungszweck
A	γ- Al_2O_3	>95	Strangpreßlinge, 6x10 mm, 250 m^2/g, 0,47 cm^3/g, ca. 650 g/l
	Verunreinigungen, ca.	0,2	Aufarbeitung von schwefelwasserstoffhaltigen Gasen zu Schwefel nach dem Claus - Verfahren
			Arbeitstemperatur: 180 - 400 °C
B	SiO_2	>99	Kugeln, 3-6 mm, 500 m^2/g
			Imprägniert mit Kobalt(II)- Verbindungen
			Trocken- und Adsorptionsmittel
B-4	SiO_2	98	Kugeln, 3-6 mm, 450 m^2/g
	Fe_2O_3	2	
B-22	SiO_2	95	Kugeln, 3-6 mm, 200 m^2/g
	TiO_2	3	
	Ce_2O_3	2	
E	Al_2O_3	93,6	Kugeln, γ/δ- Al_2O_3, 2-6 mm, 325 m^2/g, 0,55 cm^3/g, 735 g/l
	SiO_2	0,02	Verwendung analog Katalysator A
	Fe_2O_3	0,02	Arbeitstemperatur: 220 - 400 °C
	Na_2O	0,35	
F	Al_2O_3		Extrudate, Al_2O_3 rein, aktiviert, 4x8 mm, 257 m^2/g, 0,49 cm^3/g 650 g/l, COS- Hydrolysekontakt, Arbeitstemperatur: 150-300 °C

*Abmessung, spez. Oberfläche, spez. Porenvolumen, Litergewicht

Tabelle 23 Fortsetzung

G	Al_2O_3 93,5 SiO_2 0,02 Fe_2O_3 0,02 Na_2O 0,45	Kugeln, γ/δ- Al_2O_3 mit anorganischem Promotor, 4-6 mm, 250 m^2/g, 0,46 cm^3/g, ca. 800 g/l, Claus- und Hydrolyse- Kontakt Arbeitstemperatur: 135 - 300 °C
H-7	Aluminiumhydroxid-acetat, rein (Merck,Kat.Nr.1071) 22,24 Lanthannitrat-Hexa-hydrat, p.a. Merck,Kat.Nr.5326) 2,42 α- Al_2O_3 73,34	Kugelförmiger Schalenkontakt α- Al_2O_3-Träger: 2-6 mm, 4 m^2/g, ca. 1000 g/l (Ceram Tec. AG)
H-9	Aluminiumhydroxid-acetat, rein 7,5 Lanthanchlorid-Hepta-hydrat, p.a. (Fluka,Kat,Nr.61490) 2,5 Al_2O_3, aktiviert 10,0 α- Al_2O_3 80,0	Kugelförmiger Schalenkontakt α- Al_2O_3-Träger: 2-6 mm, 4 m^2/g, ca. 1000 g/l (Ceram Tec. AG) Al_2O_3, aktiviert: pulverisierter Kontakt S 201 (Kaiser Chemicals)

Tabelle 23 Fortsetzung

H-12	Aluminiumacetat basisch 24,79 Lanthannitrat-Hexa-hydrat, p.a. 2,53 α- Al_2O_3 72,68	Kugelförmiger Schalenkontakt α- Al_2O_3-Träger: 2-6 mm, 4 m^2/g, ca. 1000 g/l (Ceram Tec. AG) Aluminiumoxid, basisch: durch Fällung aus 50 %-iger $Al_2(SO_4)_3$ - Lösung (Merck Kat.Nr. 1102) mit $NaCH_3CO_2$ (Merck Kat.Nr. 6265) erhalten
H-53	γ- Al_2O_3 20,0 Lanthanoxid (Schuchardt,Art.LA062) 4,7 Chrom(III)- acetat (Anhang) 2,9 α- Al_2O_3	Kugelförmiger Schalenkontakt α- Al_2O_3-Träger: 2-6 mm, 4 m^2/g, ca. 1000 g/l (Ceram Tec. AG) γ- Al_2O_3 : Puralox SCFa-240, <100 µ, 240 m^2/g (Condea Chemie) Kalzinierbedingungen: 3 Stunden bei 550 ^oC

Tabelle 24

Wirksamkeit einer Auswahl an untersuchten Katalysatoren in Abhängigkeit von der kondensierten bzw. erzeugten Schwefelmenge

Versuchsbedingungen: Temperatur t = 135 °C; gasseitige Raumgeschwindigkeit: 700 Vol/h/Vol; Reaktor analog Abb. 16, Seite 76

Kontakt nach Tab. 23	Konzentrationen im Gas am Reaktoreingang [Vol.-%]						Kondensierte[1] bzw. erzeugte[2] Schwefelmenge [gS/100g Kontakt]	Konzentrationen im Gas am Reaktorausgang [Vol.-ppm]		
	SO_2	NO	H_2S	O_2	H_2O	N_2*		SO_2	NO	H_2S
A	0,3	0,3	0,9	-	4,0		11,11[1]	<100	<100	<100
							19,57[1]	>300	<100	<300
B	0,2	0,3	0,7	-	4,0		10,18[1]	<100	<100	<100
							20,30[2]	>400	<100	<100
B-4	0,2	0,3	0,7	-	4,0		10,18[1]	<100	<100	<100
							20,34[2]	>600	<100	<200
B-22	0,2	0,3	0,7	-	4,0		10,18[2]	<100	<100	<100
							20,67[2]	>300	<100	<100
E	0,2	0,4	0,8	2,7	6,0		9,75[1]	<100	<100	<100
							22,42[1]	<200	<100	<100
							29,75[1]	<300	<100	<100
F	0,2	0,4	0,8	2,7	6,0		9,25[1]	<200	<100	<200
							18,50[1]	<300	<100	<300

* Rest

Tabelle 24 Fortsetzung

G	0,4	0,2	1,0	- -	$10^{(1)}$ < 10 <100 < 300
					$20^{(1)}$ < 10 <100 < 300
					$30^{(1)}$ < 10 <100 < 300
					$40^{(1)}$ <130 <100 531
	0,4	0,2	1,0	2,7 -	$10^{(1)}$ < 10 <100 < 300
					$20^{(1)}$ < 10 <100 < 300
					$30^{(1)}$ < 10 <100 < 300
					$40^{(1)}$ <140 <100 581
	0,4	0,2	1,0	2,7 6,0	$10^{(1)}$ 420 <100 1170
					$20^{(1)}$ 1827 <100 4110
H-7	0,1	0,1	0,3	2,7 6,0 ×××	$10^{(2)}$ < 50 <100 < 100
					$20^{(2)}$ <100 <100 < 100
					$30^{(2)}$ <250 <100 < 200
					$50^{(2)}$ 702 <100 <1500
					$70^{(2)}$ 992 <100 <2000
H-9	0,2	0,2	0,6	2,7 6,0	$5^{(1)}$ <100 <100 < 200
					$10^{(1,2)}$ <100 <100 > 200
					$15^{(1,2)}$ >200 <100 > 300
					$20^{(1,2)}$ >400 <100 < 700

××× gasseitige Raumgeschwindigkeit 100 Vol/h/Vol

Tabelle 24 Fortsetzung

H-12	0,1 0,1 0,3 2,7 6,0****	10[2]	<100	<100	<100
		20[2]	<100	<100	<100
H-53	0,2 0,2 0,6 2,7 6,0	10[1,2]	1932	< 50	< 4000
		20[1,2]	1613	< 50	< 4000
		40[1,2]	1887	< 50	< 4000
		60[1,2]	1934	< 50	< 4000

**** gasseitige Raumgeschwindigkeit 400 Vol/h/Vol

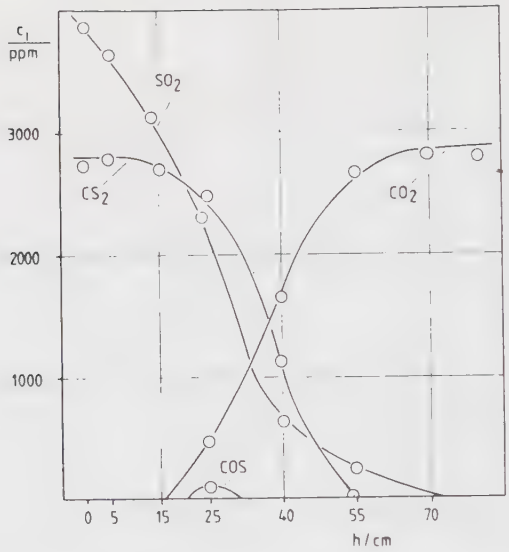


Abb. 24 Konzentrationsverlauf der Gaskomponenten über der Reaktorhöhe, für die Reaktion von SO_2 mit CS_2 bei Anwesenheit von Wasserdampf, am Kontakt F-1

h [cm]	c_{CO_2} [ppm]	c_{CS_2} [ppm]	c_{SO_2} [ppm]	c_{COS} [ppm]	c_{H_2S} [ppm]	T [°C]
0	0	2715	3887	0	0	141
5	0	2790	3868	0	0	140
15	0	2695	3145	0	0	132
25	468	2500	3125	88	0	137
40	1650	1132	590	0	0	142
55	2684	0	260	0	0	144
70	2817	0	0	0	0	145
Ausg.	2744	0	0	0	0	144

Tab. 25 Meßwerte zur Umsetzung von SO_2 mit CS_2 am Kontakt F-1, nach einer Versuchsdauer von 92 Stunden

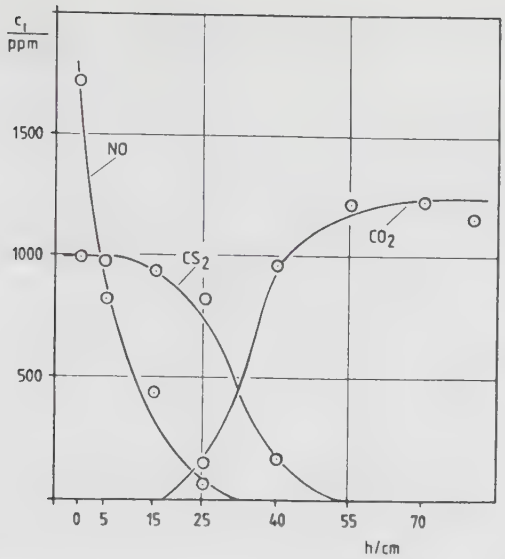


Abb. 25 Konzentrationsverlauf der Gaskomponenten über der Reaktorhöhe, für die Reaktion von NO mit CS_2 bei Anwesenheit von Wasserdampf, am Kontakt F-1

h [cm]	c_{CO_2} [ppm]	c_{CS_2} [ppm]	c_{NO} [ppm]	c_{COS} [ppm]	c_{H_2S} [ppm]	T [°C]
0	0	995	1718	0	0	131
5	0	980	819	0	0	133
15	0	940	450	0	0	128
25	153	830	60	0	0	130
40	970	170	0	0	0	130
55	1215	0	0	0	0	136
70	1226	0	0	0	0	138
Ausg.	1160	0	0	0	0	137

Tab. 26 Meßwerte zur Umsetzung von NO mit CS_2 am Kontakt F-1, nach einer Versuchsdauer von 54 Stunden

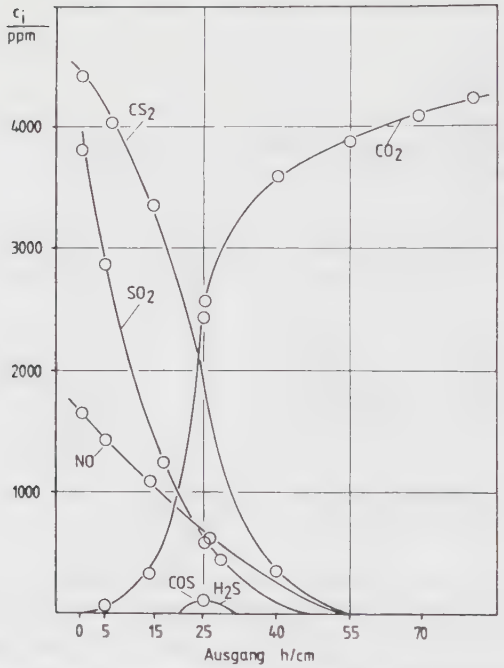


Abb. 26 Konzentrationsverlauf der Gaskomponenten über der Reaktorhöhe, für die simultane Reaktion von SO_2 und NO mit CS_2 bei Anwesenheit von Wasserdampf, am Kontakt F-1

t [h]	c_{CO_2} [ppm]	c_{CS_2} [ppm]	c_{SO_2} [ppm]	c_{NO} [ppm]	c_{COS} [ppm]	c_{H_2S} [ppm]	T [°C]
0	0	4410	3802	1650	0	0	132
5	73	4015	2866	1430	0	0	134
15	315	3357	1220	1100	0	0	130
25	2575	2437	406	580	110	100	131
40	3590	320	915	350	0	0	133
55	3896	0	0	0	0	0	136
70	3996	0	0	0	0	0	137
Ausg.	4252	0	0	0	0	0	135

Tab. 27 Meßwerte zur simultanen Umsetzung von SO_2 und NO mit CS_2 am Kontakt F-1, nach einer Versuchsdauer von 96 Stunden

T e i l 2

Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Bestimmung thermodynamischer Daten und zum Stofftransport

I , Chemische Gleichgewichte

Eine erste Abschätzung der den angenommenen Reaktionsgleichungen zuzuordnenden treibenden Kräfte, unter Wegfall von Reaktionshemmungen, erlauben die aus Enthalpie- und Entropiedaten [10] bestimmbaren Konstanten für das chemische Gleichgewicht in verdünnten Systemen.
Für die allgemeine Gleichung

$$|\nu_A|\,A + |\nu_B|\,B \rightleftharpoons |\nu_C|\,C + |\nu_D|\,D + \ldots$$

wobei $\sum_i \nu_i \cdot i = 0$, mit i = A,B,C,D,.....,
ergibt sich die Reaktionswärme aus der Änderung der Enthalpie des Systems beim einmaligen Durchlaufen der stöchiometrischen Umsatzgleichung zu

$$\sum_i [\,\nu_i H_i\,] = |\nu_C| H_C + |\nu_D| H_D + \ldots - |\nu_A| H_A - |\nu_B| H_B \qquad [\text{ J/mol }]$$

H_i: temperaturabhängige molare Bildungsenthalpie der Reaktanden
Mit der Entropieänderung

$$\sum_i [\,\nu_i S_i\,] = |\nu_C| S_C + |\nu_D| S_D + \ldots - |\nu_A| S_A - |\nu_B| S_B$$

$$= \sum_i [\,\nu_i S_i^o\,] - R \sum_i [\,\nu_i \ln p_i\,]$$

[J/mol grd]

p_i: Partialdruck, S_i^o : Standardentropie der Komponente i, ergibt sich die Bedingungsgleichung für das chemische Gleichgewicht zu

$$R \sum_{i} [\, \nu_i \ln p_i \,] = - \frac{\sum_{i} [\, \nu_i H_i \,]}{T} + \sum_{i} [\, \nu_i S_i^o \,] = R \ln K_p$$

[J/mol grd]

bzw.

$$R \ln K_p = \sum_{i} \left[\nu_i \left(- \frac{(G^o - H_o^o)}{T} - \frac{H_o^o}{T} \right)_i \right] =$$

$$\sum_{i} \left[\nu_i \frac{G_i^o}{T} \right]$$ [J/mol grd]

G^o: Freie Enthalpie des Reaktanden im Standardzustand

H_o^o: Enthalpie des Reaktanden bei O K

Der im Gleichgewichtszustand erreichbare maximale Umsatz, $U_{k,max}$ für die Komponente k ist für ideale gasförmige Systeme gegeben durch die Bedingung

$$\sum_{i} \left[\nu_i \log X_i^\alpha + \frac{\nu_i}{|\nu_k|} X_k^\alpha \, U_{k,max} \right] / \left(1 + \sum_{i} \frac{\nu_i}{|\nu_k|} X_k^\alpha \cdot U_{k,max} \right) = \log K_p$$

Der Index α gibt an, daß die vor Ablauf der chemischen Reaktion geltenden Größen einzusetzen sind.
Für die im Textteil bezeichneten Reaktionen sind die mit Hilfe der vorstehenden Gleichungen berechneten Werte der Wärmetönung, Normalentropien und der Gleichgewichtskonstanten in der nachfolgenden Tabelle I - 1 zusammengestellt.

Tabelle I - 1

Reaktionsenthalpien, Normalentropien und Konstanten des chemischen Gleichgewichtes, der im Textteil bezeichneten Reaktionsgleichungen

	$\sum_i [\nu_i H_i]^T$ [kJ/mol]					$\sum_i [\nu_i S_i^o]$ [J/mol K]	$\log K_p^T$				
T [K]:	298	300	400	500	600	298	298	300	400	500	600
Glg. Nr.											
1 - 1		33,7			34,5	0,86		-5,82			-2,96
			34,3 (1000)	33,1 (1500)	32,3 (1800)				-1,74 (1000)	-1,11 (1500)	-0,94 (1800)
1 - 2		7,5			4,4	166,14		7,37			8,30
			0,4 (1000)	-2,9 (1500)	-4,6 (1800)				8,65 (1000)	8,78 (1500)	8,81 (1800)
1 - 3	-33,5	-33,5	-33,9	-34,1	-34,3	-0,86	5,82	5,83	4,41	3,55	2,97
2 - 1	47,4	47,4	47,5	48,4	49,8	61,25	-5,11	-5,11	-2,96	-1,78	-0,99
2 - 2	-33,8	-33,9	-34,1	-34,3	-34,4	+10,62	6,48	6,45	5,01	4,13	3,55
2 - 3	-67,3	-67,4	-68,0	-68,4	-68,7	+ 9,76	12,30	12,28	9,42	7,68	6,52
2 - 4			-182,5	-177,2	-174,8	-180,90			14,38	9,07	5,77
2 - 5			-135,0	-128,8	-125,0	-119,64			11,42	7,92	4,78
3 - 1	-247,4		-247,3		-247,7	- 17,25	42,48		31,41		20,68

Fortsetzung Tabelle I - 1

T [K]:	298	300	400	500	600	298	298	300	400	500	600
3 - 4	-	-	-199,5	-	-190,5	-11,00	-	-	20,25	-	10,81
3 - 5	-	-	-193,3	-	-184,9	-151,64	-	-	17,30	-	8,18
3 - 6	-	-	-743,2	-	-735,6	-206,70	-	-	88,18	-	53,15
3 - 7	-	-	-464,9	-	-457,5	-199,51	-	-	50,26	-	29,35
3 - 8	-	-	-429,8	-	-422,5	-198,15	-	-	45,79	-	26,45

Hochgestellte Zahl: Temperatur in Kelvin

II, Gasabsorptionsgleichgewichte

Damit eine chemische Umsetzung mit brauchbarer Geschwindigkeit ablaufen kann, ist es erforderlich, daß die Reaktionspartner in genügend hoher Konzentration am Reaktionsort vorhanden sind. Dies bedeutet für die Reaktion gasförmiger Reaktanden in einer flüssigen Phase, daß die Flüssigkeit eine gute Lösefähigkeit für die Gase besitzen muß. Zwischen der Konzentration des gasförmigen Reaktanden im Gasstrom und jener des chemisch noch nicht veränderten, aber bereits physikalisch gelösten Anteiles desselben, stellt sich ein Verteilungsgleichgewicht ein. Wie am Beispiel Methanol (Tab. II - 1) ersichtlich, weisen polare, organische Lösungsmittel für polare und unpolare Gase gegebenenfalls höhere Löslichkeiten auf als Wasser. Eine Erschwernis für die Anwendung von nicht wäßrigen Medien bei den hier betrachteten Gaswaschverfahren besteht darin, daß man nur Flüssigkeiten mit extrem geringem Dampfdruck verwenden kann, da sonst der Reingasstrom durch Dämpfe des Waschmediums verunreinigt werden würde. Zudem können Waschmittelverluste erhebliche Kosten verursachen.Physiologisch unbedenkliche, niedrigflüchtige organische Flüssigkeiten, mit Siedepunkten über 200^{o}C, deren hohe Lösefähigkeit für polare Gase auf einer starken reversiblen Adduktbildung mit dem Sorbat beruht [12], sind u.a. in den Verbindungsklassen Gykole, Polyglykole, Polyglykoldialkylether, Oligoglykolalkylisoalkylether, sowie Ester und Ether, z.B. der Phosphorsäure oder der Phthalsäure zu finden [9].

Experimentelle Bestimmung

Statische Dampfdruckmethode

Die experimentelle Bestimmung der Absorptionskoeffizienten der Schadgase in reinen, hochsiedenden Flüssigkeiten erfolgt

Tabelle II - 1

Henrysche Konstanten H einiger Gase über Wasser und Methanol
[11, Technik Bd. 4, c1]
H in bar/mol kg^{-1} bei 25°C

	Wasser	Methanol
N_2	1500	115
O_2	1000	76
NO	500	55
CO_2	28	5
SO_2	0,7	0,07

in dieser Arbeit nach der statischen Dampfdruckmethode mit Hilfe der in Abbildung II - 1 schematisch wiedergegebenen Versuchsanlage, die über den Anschluß (4) eine gaschromatographische Analyse des Sorbates erlaubt, was die simultane Bestimmung der Absorptionskoeffizienten der Komponenten einer Gasmischung ermöglicht. Bei Annahme der Gültigkeit des idealen Gasgesetzes (Druckbereich 0 bis 1 bar) ergibt sich die Molzahl n_i des absorbierten Gases i zu:

$$n_i = \frac{\Delta p_i \cdot (V_{St} + V_{ab} + V_{LM}) \cdot 100}{RT}$$

mit Δp_i = gemessene effektive Druckabnahme ($-\frac{\Delta p}{x_i}$) durch den Lösevorgang (1,2,3), V_{St} = Volumen des Vorratsbehälters (6). V_{ab} = Volumen des Absorptionsgefäßes (14), V_{LM} = Volumen des vorgelegten Lösemittels, T = Temperatur, in den Einheiten: bar, Liter und Grad Kelvin, sowie R = 0,08315 bar Ltr./K. Die zur Umrechnung in gängige Löslichkeitskoeffizienten [11, Technik Bd. 4,c1] benötigten Molvolumina werden für COS zu 22,079 Nm^3/kmol, H_2S 22,182 Nm^3/kmol, SO_2 21,894 Nm^3/kmol und für NO zu 22,389 Nm^3/kmol angenommen. In Tabelle II - 2 ist der Technische Löslichkeitskoeffizient der Gase COS, H_2S und SO_2, bei einem Partialdruck von 0,98 bar, für eine Auswahl organischer Lösungsmittel wiedergegeben.

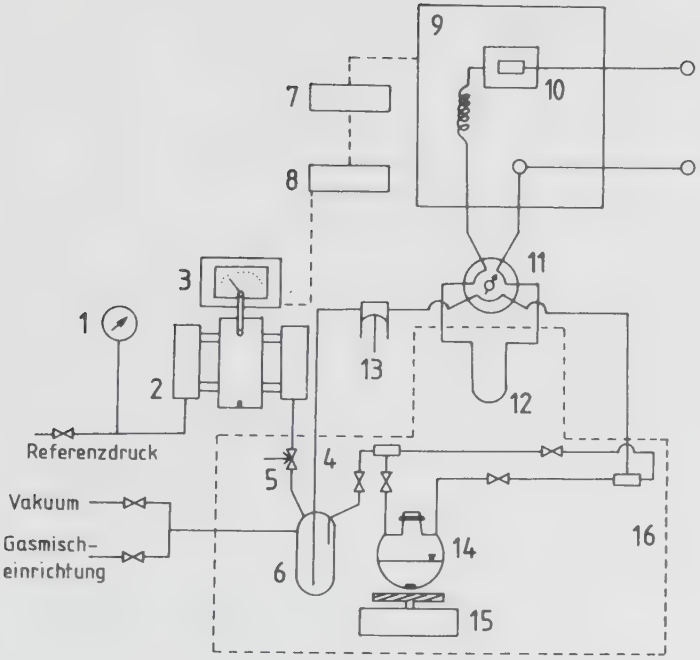


Abb. II - 1 Schema der Versuchsanlage zur Bestimmung der Absorptionskoeffizienten nach der statischen Dampfdruckmethode

1 Federmanometer, 2 Barton-Zelle, 3 Meßumformer, 4 Ventil, 5 Entlüftungsschraube, 6 Gasbehälter, 7 Rechneranschluß, 8 Potentiometerschreiber, 9 Gaschromatograph, 10 Detektor (WLD), 11 Sechswegeventil, 12 Meßschleife, 13 Membranpumpe, 14 Sättigungsgefäß, 15 Rührmotor, 16 Lufthermostat

Tabelle A II - 2

Technischer Löslichkeitskoeffizient bei einem Partialdruck von 0,98 bar in $Nm^3/t \cdot bar$ für COS, H_2S und SO_2 [9]

Gas	Temperatur °C 20	40	60	80	100
			Polyethylenglykol 400		
H_2S	15,7	9,4	6,0	3,9	2,8
SO_2	190	95	69	32	20
			Tri - n - butylphosphat		
COS	11,7	7,7	5,9	3,7	2,7
H_2S	18,9	15,7	12,3	8,8	6,4
SO_2	86,4	47,1	27,5	18,4	13,2
			Tetraethylenglykoldimethylether		
COS	11,0	6,7	5,0	3,3	2,6
H_2S	23,7	12,9	10,4	8,0	5,8
SO_2	246	153		50,3	30,0
			Pentaethylenglykolmethylisopropylether		
COS	9,1	6,0	4,6	2,8	1,8
H_2S	28,9	17,9	10,1	7,3	5,1
SO_2	237	118		36,0	22,0
			15 Gew.-% Tricyclodecandimethylalkohol in Tetraethylenglykoldimethylether		
COS	7,9	5,1	3,3	2,9	2,6
H_2S	22,7	12,8	9,2	6,6	5,1
SO_2	273	114		48,0	30,7

Diese in der Literatur [z.B. 11] übliche Angabe der Löslichkeitskoeffizienten bei Partialdrücken von etwa 1 bar ist jedoch oftmals nicht auf sehr kleine Schadgaskonzentrationen übertragbar. Die wahre Löslichkeit ist bei den üblicherweise in Produkt- und Abgasströmen vorherrschenden Schadgaskonzentrationen von 0,01 bis 1 Vol.-% und damit Partialdrücken von 10^{-4} bis 10^{-2} bar, abweichend vom Henryschen Gesetz, in den hier untersuchten Flüssigkeiten, für stark polare Gase deutlich höher. Auf Grund ihres Molekülaufbaus sind die hier untersuchten Flüssigkeiten und Gase in der Lage Wasserstoffbrückenbindungen oder zumindest spezifische Lewis - Säure - Base - Wechselwirkungen einzugehen. Wird das Henrysche Gesetz für solche Systeme über einen größeren Konzentrationsbereich angewendet, so muß neben der Abhängigkeit von der Temperatur zusätzlich die Abhängigkeit der Henryschen Konstante von der Konzentration berücksichtigt werden: $p_i = H_i(T,x_i) \cdot x_i$ [9].

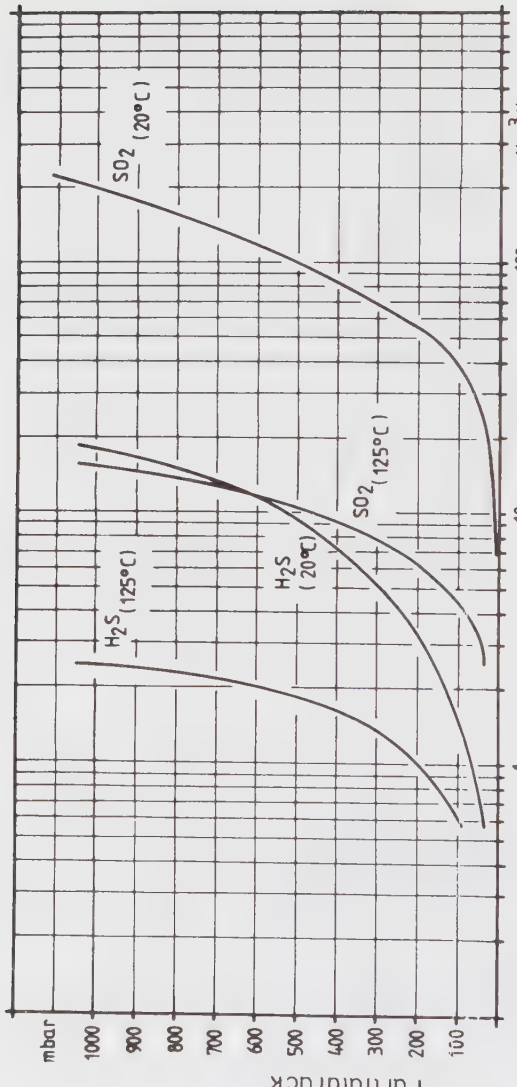


Abb. II - 2
Gleichgewicht der Absorption von Gasen in Polyethylenglykol 400

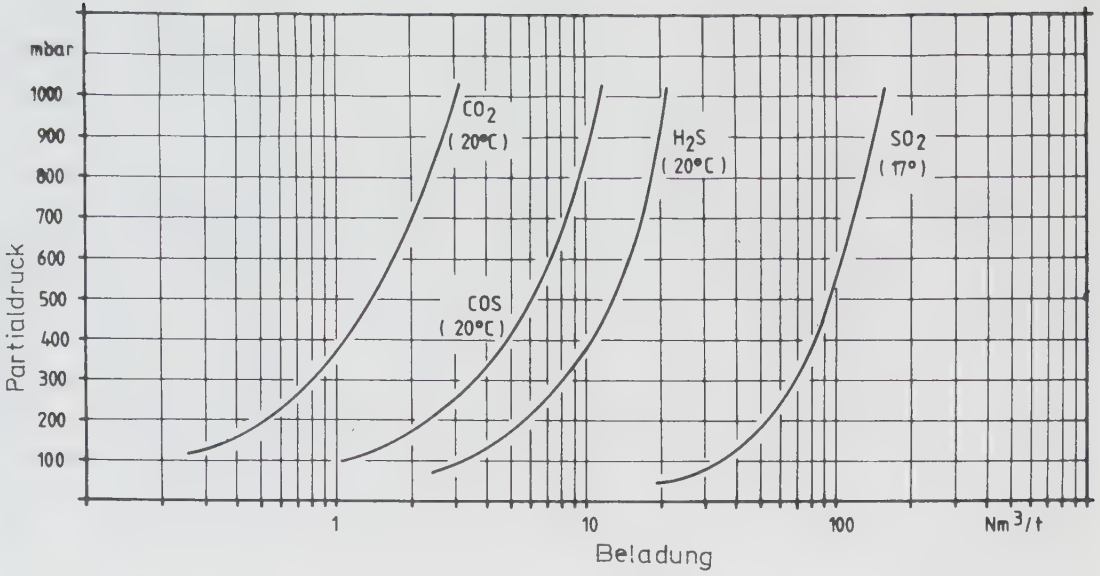


Abb. II - 3

Gleichgewicht der Absorption von Gasen in Tri - n - butylphosphat

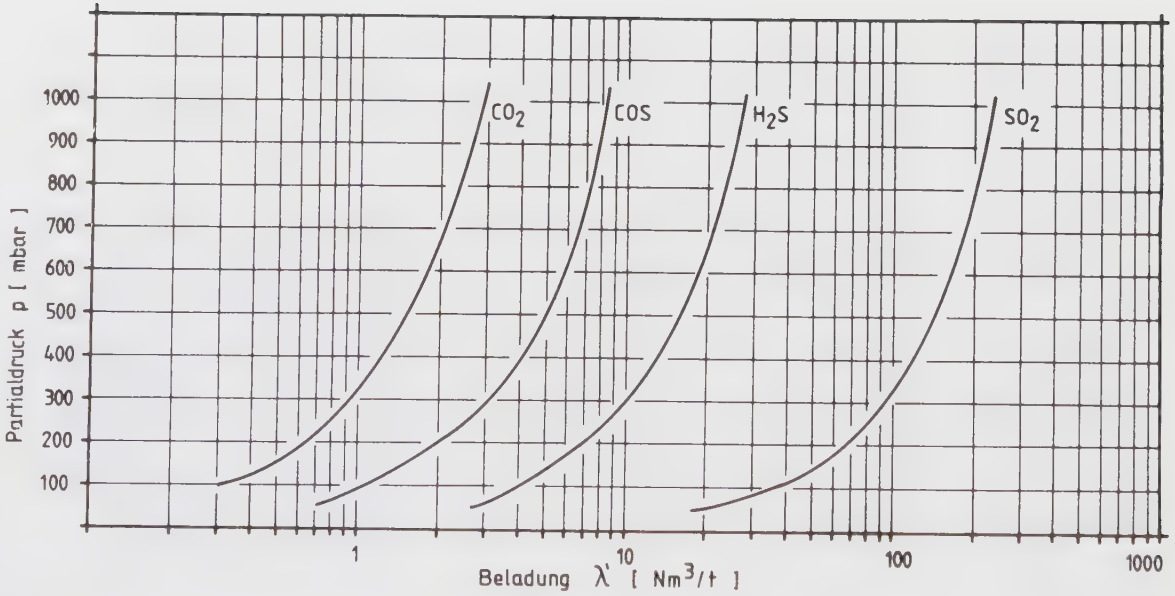


Abb. II - 4

Gleichgewicht der Absorption von Gasen in Tetraethylenglykoldimethylether bei 20°C

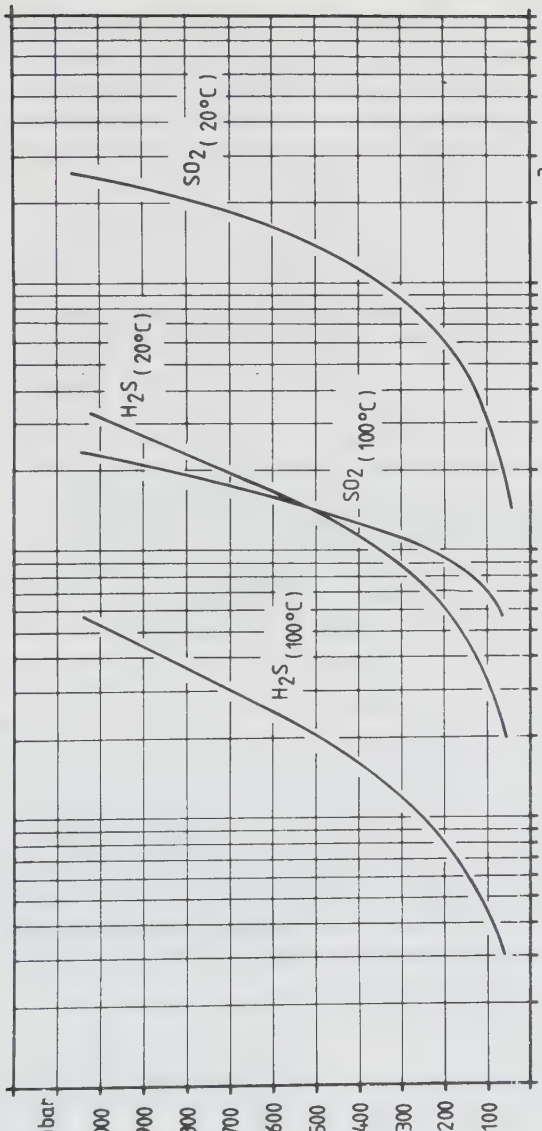


Abb. II - 5
Gleichgewicht der Absorption von Gasen in Pentaethylenglykolmethylisopropylether

Dynamische Dampfdruckmethode

Zur Bestimmung der Absorptionskoeffizienten organischer Lösemittel - Wasser - Gemische wird eine dynamische Dampfdruck - Methode (Abbildung II - 6) verwendet. Zur Vermeidung des Austragens von Wasser durch den, in das inertgasgesättigte Lösemittelgemisch, dispergierten Gasstrom, ist unmittelbar über dem Absorptionsgefäß (7) ein holdup - armer Allihn - Rückflußkühler (3) mit 30 cm Mantellänge, in 45^{o} Neigung, angebracht. Als Kühlmedium dient eine wäßrige Polyethylenglykol 200 - Lösung von $1^{o}C$. Die kontinuierliche Dosierung der Reingase bzw. der verwendeten Gasgemische auf Basis Stickstoff erfolgt über ein Thermisches Massendurchfluß Meß- und Regel - Gerät (2), welches die gleichzeitige Schaltung dreier Bereiche von O bis 50, O bis 100 und O bis 2000 ml/min, bei reproduzierbarer Einstellung des Massendurchflußes auf 1/1000 des Meßbereiches, ermöglicht [12]. Für N_2 - Gasgemische ergibt sich der auf Standardbedingungen bezogene Volumenstrom $V_{(i + N_2)\alpha}$ zum Absorber, nach Erstellung einer Eichkurve für den feinen Stickstoffstrom (V_{N_2} gegen % Maximalfluß) , zu

$$V_{(i + N_2)\alpha} = \frac{V_{N_2} \cdot c_{p,N_2}}{\overline{c_p}}$$

mit $\overline{c_p}$: mittlere molare spezifische Wärme der Gasmischung $= (1 - y_{i,d})c_{p,N_2} + y_{i,\alpha}c_{p,i}$, worin $y_{i,\alpha}$ der gaschromatographisch ermittelte Molenbruch der Komponente i im Vorratsgemisch (1) ist. Zur Zeit t nach Versuchsbeginn, ist die Masse der Komponente i, welche den Absorber (7) bis zu dieser Zeit, auf Grund unvollständiger Sorption, wieder verlassen hat, gegeben durch die Beziehung

$$m_{i,\omega}\{t\} = \frac{\int_0^t V_{(i + N_2)\omega}\{t\} \cdot y_{i,\omega}\{t\}\, dt}{V_{mol,i}}$$

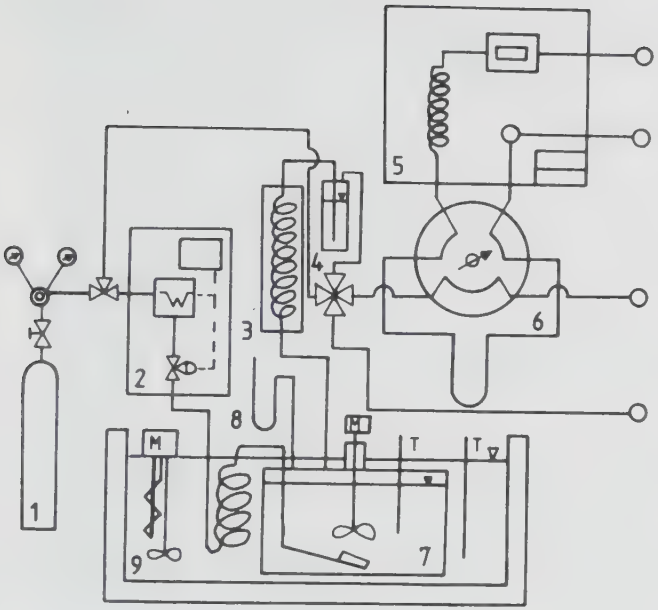


Abb. II - 6
Schema der Versuchsanlage zur Bestimmung der Absorptionskoeffizienten nach der dynamischen Dampfdruckmethode

1 Gasvorratsbehälter, 2 Thermisches Massendurchfluß Meß- und Regelgerät, 3 Rückflußkühler, 4 Druckhaltung, 5 Gaschromatograph, 6 Sechswegeventil und Meßschleife, 7 Absorptionsgefäß, 8 Manometer, 9 Thermostat

mit $y_{i,\omega}\{t\}$, dem zur Zeit t gültigen, ebenfalls gaschromatographisch ermittelten Molenbruch der Komponente i. Bei Annahme, daß Stickstoff nicht absorbiert wird, folgt mit der Bilanz für den Stickstoffstrom um Absorber (7) und Rückflußkühler (3): $\dot{V}_{(i + N_2)\alpha} (1 - y_{i,\alpha}) = \dot{V}_{(i + N_2)\omega} (1 - y_{i,\omega})$, für den bis zur Zeit {t} ausgetretenen Massenstrom der Komponente i

$$m_{i,\omega}\{t\} = \frac{(1 - y_{i,\alpha})}{V_{mol,i}} \int_0^t \frac{\dot{V}_{(i + N_2)\alpha}\{t\}\, y_{i,\omega}\{t\}}{(1 - y_{i,\omega})\{t\}}\, dt$$

Der hierzu korrespondierende bis zur Zeit {t} in den Absorber eintretende Massenstrom ist

$$m_{i,\alpha}\{t\} = \frac{y_{i,\alpha}}{V_{mol,i}} \int_0^t \dot{V}_{(i + N_2)\alpha}\{t\}\, dt$$

Für die Beladung des Lösemittelgemisches der Masse m_{ab} folgt damit zur Zeit {t}

$$c_i\{t\} = \frac{m_{i,\alpha}\{t\} - m_{i,\omega}\{t\}}{m_{ab}}$$

Der Absolutdruck über der Flüssigphase des Absorbers ist gegeben durch die Summe aus dem herrschenden Luftdruck p_L und dem Innendruck im Absorber p_I (Manometer (8) in Abb. II - 6). Diese teilt sich auf in

$$p_L + p_I = p_{N_2} + p_i + p_{ab}$$

mit den Partialdrücken p_{N_2} des Stickstoffs, p_i der zu absorbierenden Komponente i und p_{ab} des Lösemittels. Für eine Vielzahl von Reinstoffen sind die Dampfdrücke tabelliert

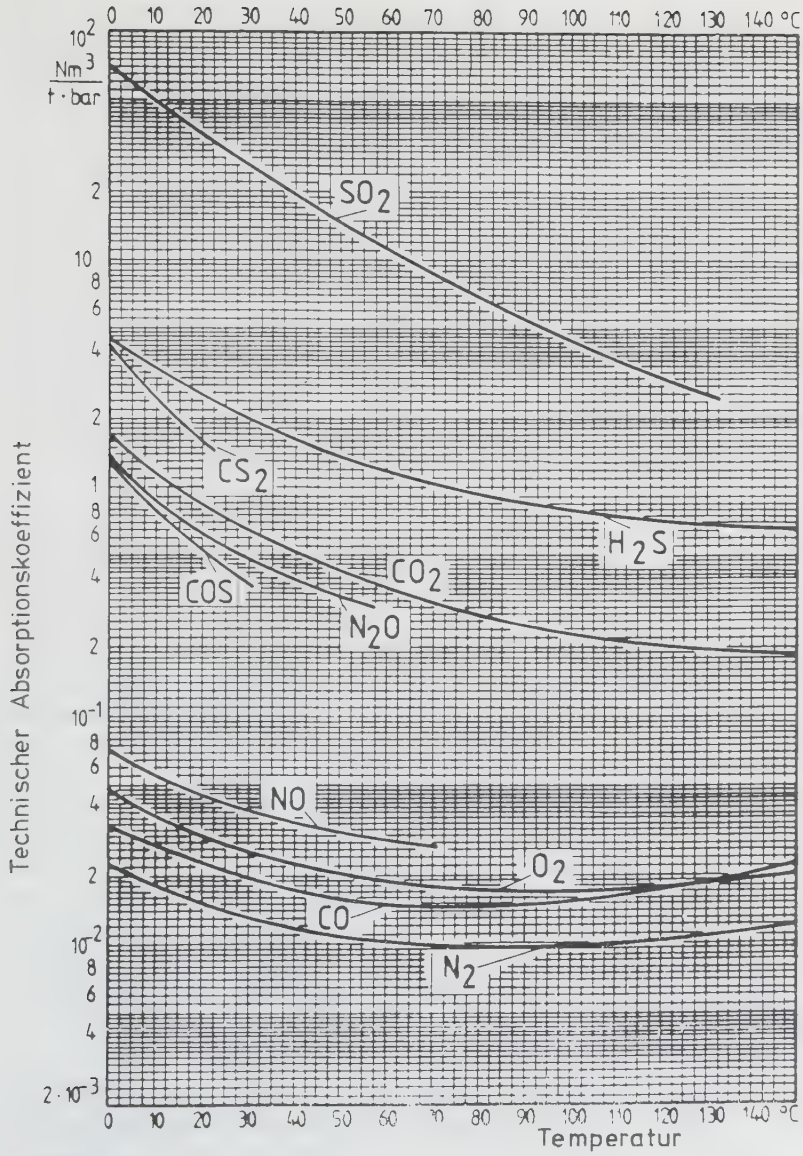


Abb. II - 7

Technischer Absorptionskoeffizient für Gase über Wasser, p = 980 mbar abs.

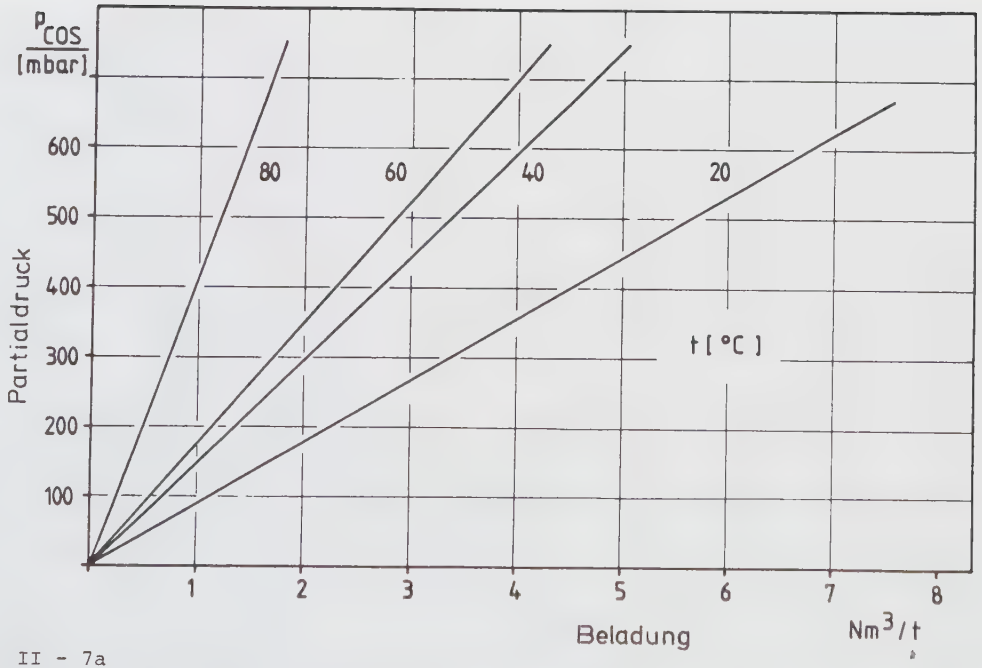


Abb. II - 7a

Gleichgewicht der Absorption von COS in einem Tetraethylenglykoldimethylether - Wasser - Gemisch (98 / 2 Gew.-%)

[z.B. 11, Bd. II, 2a], ansonsten und für Lösemittelgemische erfolgt in dieser Arbeit die Messung mit Hilfe einer Isoteniskop - Methode [13]. Aus der gaschromatographischen Analyse der Gasphase hinter dem Rückflußkühler ((3) in Abb. II - 6) läßt sich, auf lösungsmittelfreier Basis, der Molenbruch der Komponente i ermitteln:

$$y_{i,\omega}\{t\} = \frac{p_i}{p_{N_2} + p_i}$$

und eingesetzt in die vorstehende Gleichung erhält man für den Partialdruck der Komponente i :

$$p_i\{t\} = y_{i,\omega}\{t\} \quad (p_L + p_I - p_{ab}) \ .$$

Modelle zur Berechnung

Da die sorgfältige Vermessung von Gas - Flüssigkeits - Gleichgewichten sehr zeitraubend ist, ist es wünschenswert mit mathematischen Ansätzen, aus wenigen experimentellen Daten das Phasenverhalten zu beschreiben. Bereits van Laar [15] untersuchte alle wichtigen Methoden, die zur Darstellung von Phasengleichgewichten praktische Bedeutung erlangt haben.

So u.a. die Anwendung von Lösungsmodellen zur Ermittlung des Aktivitätskoeffizienten für die füssige Phase.
Hierfür übliche Gleichungen sind heute:
Wilson, NRTL, LEMF, ASOG, UNIQUAC und UNIFAC [16,17].
Ferner die Anwendung einer thermischen Zustandsgleichung zur Darstellung des Verhaltens von Gas- und Flüssigphase.
Von der Vielzahl der hierzu vorgeschlagenen Gleichungen, werden in dieser Arbeit die Gleichungen von Soave, Peng - Robinson, Schmidt - Wenzel und Hederer [16,18,19], auf ihre Eignung zur Beschreibung von Gasabsorptionsgleichgewichten polarer Gase über hochsiedenden polaren organischen Flüssigkeiten untersucht.

Berechnung der Fugazität in der kondensierten Phase, basierend auf Aktivitätskoeffizienten

Für die Löslichkeit eines Gases (Index 2) in einer Flüssigkeit gelte:

$$x_2 \cdot \gamma_2 \cdot f_2^o = y_2 \cdot \phi_2 \cdot P$$

mit x bzw. y dem Molenbruch in der Flüssig - bzw. Gasphase, γ dem Aktivitätskoeffizienten in der flüssigen Phase, f^o der Standardfugazität, ϕ dem Fugazitätskoeffizienten und P dem Totaldruck.
Unter der Annahme, daß keine Lösungsmitteldämpfe in der Gasphase vorhanden sind, gilt für ein Reingas

$$y_2 = 1.$$

Für Systeme mit idealer Gasphase gilt für den Fugazitätskoeffizienten $\phi_2 = 1$.
Für nahezu ideale Systeme gilt:

$$\ln \phi_2 = \int_0^P \frac{\overline{Z_i} - 1}{P} \, dP$$

wobei der Kompressibilitätsfaktor

$$\overline{Z_i} = \frac{P \, \overline{v_i}}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT}$$

mit Hilfe des 2. Virialkoeffizienten B nach einer empirischen Beziehung von Tsonopoulos [20] berechnet werden kann.

$$\frac{BP_c}{RT_c} = F^{(o)}\ (T_R) + \omega F^{(1)}\ (T_R)$$

ω: Azentrischer Faktor, T_R: reduzierte Temperatur

$$F^{(O)}\ (T_R) = 0{,}1445 - 0{,}330/T_R - 0{,}1385/T_R^2 - 0{,}0121/T_R^3 - 0{,}000607/T_R^8$$

$$F^{(1)}\ (T_R) = 0{,}0637 + 0{,}331/T_R^2 - 0{,}423/T_R^3 - 0{,}008/T_R^8$$

Hayden und O'Connell [22] geben eine weitere Methode zur Berechnung des 2. Virialkoeffizienten an, unter Verwendung der kritischen Daten und molekularer Parameter, wie z.B. dem Dipolmoment. Von Kreglewski [26] wird eine auf dem Korrespondenzprinzip begründete Methode angegeben. In Tabelle II - 3 sind experimentelle Werte [u.a. aus 23] neben berechneten Werten wiedergegeben. Die Beziehungen von Tsonopoulos sind einfach zu handhaben und ergeben in der Summe der, in dieser Arbeit, betrachteten Gase einen geringeren prozentualen Fehler, als die übrigen verwendeten Methoden. Lediglich für Gase mit hohem Dipolmoment (SO_2 1,63, H_2O 1,85 debyes) ist die Methode nach Hayden deutlich überlegen. Ein Microsoft Basic - Programm zu dieser Methode ist in der Anlage der Diplomarbeit R. Hundertmark [17] dokumentiert.
Die Standardfugazität f_2^o eines bei Systembedingungen nicht kondensierbaren Gases ist eine hypothetische Größe, wird aber mit einiger Willkür [24], mit der für reine Flüssigkeiten gebräuchlichen Gleichung

$$f_2^o = P_2^s\ \phi_2^s \exp\ (\ (\ P - P_2^s\ )\ V_2/RT\ )$$

errechnet. Hierin bedeuten P_2^s (T) den Sättigungsdampfdruck, ϕ_2^s (T) den Fugazitätskoeffizienten bei Sättigung und V_2 (T) das Flüssigkeits - Molvolumen. Der Dampfdruck wird mit Hilfe

Tabelle II - 3

Vergleich experimenteller mit berechneten Werten des 2. Virialkoeffizienten

	ω	T	μ	B			
	[21]	K	debye	exp. $cm^3/gmol$	Hayden $cm^3/gmol$	Kreglewski $cm^3/gmol$	Tsonopoulos $cm^3/gmol$
N_2	0,040	300,00	0	- 4,20	- 8,25	- 5,00	- 4,93
O_2	0,021	300,00	0	- 15,50	- 18,34	- 18,08	- 15,81
CO	0,041	273,20	0,1	- 14,00	- 18,65	- 14,72	- 12,84
CO_2	0,225	273,15	0,18	-142,00	-164,99	-141,41	-151,47
COS	0,120	298,15	0,67				-272,48
CS_2	0,123	300,00	0,02	-796,00	-748,58	-855,31	-799,52
H_2S	0,100	277,80	0,92	-248,80	-275,32	-220,95	-238,72
SO_2	0,273	293,20	1,63	-452,00	-435,29	-323,86	-504,26
N_2O	0,160	300,00	0,02	-128,00	-135,48	-131,51	-130,44
NO	0,600	274,00	0,10	- 22,00	- 33,88	- 32,49	- 29,20
NO_2	0,850	298,15	0,29				-442,97
H_2O	0,348	373,16	1,85	-453,50	-430,86	-212,93	-636,28

einer Antoine - Gleichung berechnet, deren drei Konstanten aus Dampfdruckdaten für reduzierte Temperaturen zwischen 0,6 und 1,0 bestimmt werden. Zur Berechnung von ϕ_2^s, für reduzierte Temperaturen zwischen 0,6 und 1,0 wird in dieser Arbeit die Zustandsgleichung von Soave [32] verwendet. Die Auftragung log f_2^s (= $\phi_2^s \, p_2^s$) gegen 1/T ergibt eine Gerade, die in den überkritischen Bereich ($T_R > 1$) extrapoliert wird. Das Molvolumen V_2 der hypothetischen Flüssigkeit wird mit verallgemeinerten Lyckman - Beziehungen nach Zellner [25] bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit der Standardfugazität wird in dieser Arbeit durch ein Polynom 3. Grades beschrieben:

$$f_2^o = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad .$$

Für reine Flüssigkeiten gilt bei Systembedingungen $f_1^o = p_1^o$, mit p_1^o dem Dampfdruck der reinen Komponente, der mit Hilfe einer Antoine - Gleichung aus Datensammlungen, z.B. [11], bestimmt werden kann.
Die zur Modellparameterermittlung benötigten Aktivitätskoeffizienten werden aus experimentellen p-x-T-Daten gemäß der Beziehung

$$\gamma_{i\,(exp)} = p_i \,/\, x_{i\,(exp)} \cdot f_i^o$$

erhalten.
Von den betrachteten Modellansätzen erscheint auf den ersten Blick die UNIFAC - Gleichung am vielversprechensten zu sein, doch enthalten die bekannten Parametertabellen (z.B. Gmehling, et al., 1982, [27]) keine Wechselwirkungsparameter zwischen den hier betrachteten Gasmolekülen und Lösungsmittelstrukturgruppen. Die UNIQUAC - Gleichung beinhaltet neben Gemischparametern zwei Reinstoffstrukturparameter, die nur für wenige Gase (Ar, H_2, N_2, O_2, CO, CO_2, KW: C_1 - C_4, NH_3, SO_2 [28]) bekannt sind.
Bei der Bestimmung der Parameter der Wilson - Gleichung treten bei Verwendung des erstellten und im Anhang zu [17] dokumen-

tierten Fortran - 66 Programmes, (Optimierungsroutine: Marquardt - Algorithmus) große Konvergenzschwierigkeiten und starke Startwertabhängigkeiten auf. Die Berechnung der Gasabsorptionsgleichgewichte mit Hilfe des dialogorientierten Microsoft - Basic - Programms " Absorp " [17] führt, selbst für schwach polare Gase, meist zu unbrauchbaren Ergebnissen.

Die Ermittlung der Parameter der LEMF - Gleichung (Tabelle II - 4) (" Nonrandomness " - Parameter : α per Definition = -1) ist für das schwächer polare Gas COS (μ = 0,67 debye) problemlos (Tabelle II - 5), für stärker polare Gase kann auf Grund schlechter Konvergenzeigenschaften oftmals kein brauchbarer Parametersatz ermittelt werden [17]. Gleichgewichtsberechnungen mit der LEMF - Gleichung führen zu Ergebnissen besserer Qualität, wie mit der 2 - parametrigen NRTL - Gleichung (Abbildung II - 8, A und B) und von vergleichbarer Qualität mit solchen der 3 - parametrigen NRTL - Gleichung, bei Wahl nur eines Anpassungspunktes (x) zur Bestimmung aller Isothermen. Bei Wahl, je eines Anpassungspunktes (Y) pro Isotherme (▲) wird mit der 2 - parametrigen NRTL - Gleichung, auch für das etwas stärker polare Gas H_2S (μ = 0,92 debye) ein befriedigendes Ergebnis erzielt (Abbildung II - 8 , C und D). Für das stärker polare Gas SO_2 (μ = 1,63 debye) kann zwar das System SO_2/ Tetraethylenglykoldimethylether mit Hilfe der 3 - parametrigen NRTL - Gleichung einigermaßen beschrieben werden (E), doch erweisen sich alle untersuchten Modelle, in der Gesamtsicht der vermessenen SO_2/Lösungsmittel - Systeme (z.B. F), als wenig zuverlässig, auch bei Verwendung mehrerer Isothermenpunkte zur Parameterermittlung.

Tabelle II - 4

NRTL - Gleichung zur Bestimmung der Nichtidealität der Flüssigphase

" Non Random Two Liquid " - Gleichung [29]:

$$\ln \gamma_1 = X_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{X_1 + X_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{X_2 + X_1 G_{12}} \right]$$

$$\ln \gamma_2 = X_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{X_2 + X_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{X_1 + X_2 G_{21}} \right]$$

mit $G_{12} = \exp (-\alpha \tau_{12})$ $\quad G_{21} = \exp (-\alpha \tau_{21})$

$\tau_{12} = \Delta g_{12}/RT$ $\quad \tau_{21} = \Delta g_{21}/RT$

g_{12}, g_{21} : anzupassende Energieparameter

α : anzupassender Binärparameter, bedingt durch den Ordnungsgrad der Mischung
- wird auf Grund der chemischen Struktur der Komponenten abgeschätzt und τ_{ij} graphisch bestimmt [30], oder
- wird aus experimentell ermittelten Aktivitätskoeffizienten gemeinsam mit g_{ij} errechnet [17], oder
- ist per Definition gleich -1 gesetzt, LEMF: " Local Effective Mole Fraction " - Gleichung [31].

Tabelle II - 5 Stoffdaten und Modellparameter der LEMF - und NRTL - Gleichung

Lösemittel	Molekulargewicht g/mol	Dichte ρ^{20} g/cm^3	Siedetemp. Kp_{mbar} ^oC	Konstanten der Antoine - Gleichung log p = - A/T + B ; T [K] , p [mbar]	
Tetraethylenglykoldimethylether (TEGDME)	222,28	1,009	176_{50}	A: 3236,08	B: 8,7709
Tri - n - butylphosphat (TBP)	266,32	0,979	180_{27}	A: 3572,15	B: 9,3600

Gas		ρ_f^{Kp}		Standardfugazitätsparameter; f_i^o (1 atm) = a + bT + cT^2 + dT^3			
				a	b	c	d
COS	60,07	1,190	-50,2	-104,779	1,52531	$-75,166 \cdot 10^{-4}$	$1,2577 \cdot 10^{-5}$
H_2S	34,08	0,990	-60,3	-179,582	2,65508	$-132,254 \cdot 10^{-4}$	$2,2270 \cdot 10^{-5}$
SO_2	64,06	1,460	-10,0	-190,874	2,33252	$-95,924 \cdot 10^{-4}$	$1,32298 \cdot 10^{-5}$

Fortsetzung Tabelle II - 5

System	NRTL - Parameter						LEMF - Parameter	
	α	$g_{(12-22)}$	$g_{(21-12)}$	α	$g_{(12-22)}$	$g_{(21-11)}$	$g_{(12-22)}$	$g_{(21-11)}$
COS/TEGDME	0,47	-667,151	967,240	-3,09	-481,002	-301,919	225,590	-681,495
COS/TBP	0,47	-313,426	9719,770	-0,37	-3603,92	- 1,18361	-1404,80	-313,614
H_2S/TEGDME	0,47	-1210,42	2201,43	-0,44	-1679,35	-897,142		
H_2S/TBP	0,47	-1202,88	2193,34	-0,42	-2545,82	-1850,25		
SO_2/TEGDME	0,30	- 748,937	-1724,68					
	0,47	-1785,96	4867,20	0,465	- 848,684	-1462,23		
SO_2/TBP	0,30	-1144,14	-2333,81					
	0,47	-1482,65	3236,68	3,1	-2847,93	-2314,91		

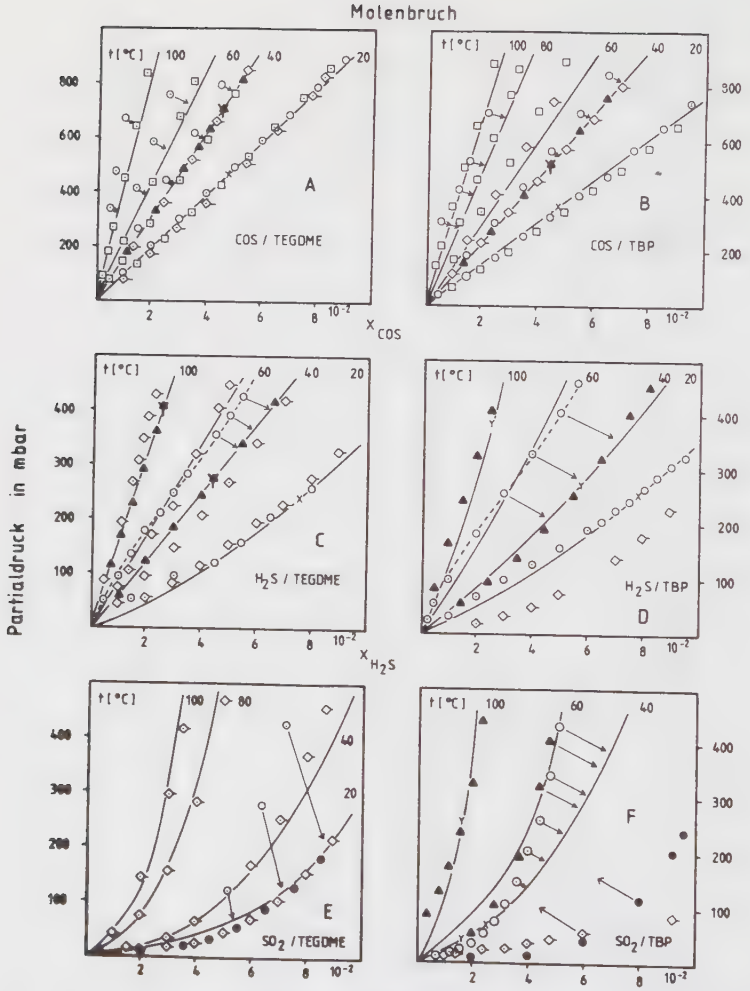


Abb. II - 8 Vergleich experimenteller und berechneter Werte zur Löslichkeit von COS, H_2S und SO_2 - Aktivitätskoeffizienten-Modelle : NRTL, LEMF -

—— experimentelle p - x - Isotherme
x,Y experimentelle p - x - T - Werte zur Parameterermittlung
⊡ LEMF
● NRTL - 2 parametrige Form, α = 0,30
⊙ NRTL - 2 parametrige Form, α = 0,47
▲ NRTL - 2 parametrige Form, Y pro Isotherme
◇ NRTL - 3 parametrige Form

Berechnung der Fugazitätskoeffizienten für Gas- und Flüssigphase, basierend auf einer Zustandsgleichung

Eine Zustandsgleichung, die auf verschiedene Phasen angewendet werden kann, hat den Vorteil, daß die Wahl des Standardzustandes vermieden wird. Ferner liefert sie neben den Fugazitäten auch andere Größen wie Enthalpie-, Entropie- und Volumenänderungen. Da aber unsere Kenntnisse über die Wechselwirkung und Struktur fluider Systeme relativ gering sind, gibt es bis zum heutigen Tage keine allgemein gültige Zustandsgleichung. Somit ist die Wahl der Zustandsgleichung abhängig von der gestellten Aufgabe. Um die Zahl der benötigten anpaßbaren Parameter zu beschränken sollen in dieser Arbeit nur halbempirische Zustandsgleichungen auf ihre Eignung zur Beschreibung von Gas - Absorptionsgleichgewichten untersucht werden, und zwar die Gleichung von Soave [32], Peng - Robinson [33], Schmidt - Wenzel [35] auch mit modifizierten Mischungsregeln [35] und die Gleichung von Redlich und Kwong in der von Hederer [18] modifizierten Form, letztere im folgenden als RKmH - Gleichung bezeichnet. Die druckexplizite Darstellung der RKmH - Gleichung lautet:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a^+(T)}{v\,(v+b)} \qquad (1)$$

mit $a^+(T) = A\left(\frac{T}{T_c}\right)^{\alpha} = a \cdot T^{\alpha}$,

R = universelle Gaskonstante 0,0831447 lbar/(K · mol),
b = temperaturabhängiger Kovolumenparameter in l/mol,
α = dimensionsloser Parameter des attraktiven Terms.

Da die kritische Temperatur T_c und α stoffspezifische Konstanten sind, kann der Ausdruck (A/T_c^{α}) in der Konstante a (Dimension $l^2 bar/mol^2$) zusammengezogen werden. Dieser Pa-

rameter a wird direkt aus experimentellen Daten ermittelt, so daß die Kenntnis der kritischen Größen nicht notwendig ist.
Zur Berechnung von T_c und p_c und des θ - Wertes, aus zwei Dampfdrücken und dem Flüssigkeitsvolumen, für die drei erstgenannten Zustandsgleichungen, steht das Programm " PHABER " der Programmbibliothek des Lehrstuhls für Technische Chemie, AG: Prof. Wenzel, Egerlandstraße 3, 8520 Erlangen, in der von E. Lang zu gutem Konvergenzverhalten geführten Fortran - 66 Version, allgemein zur Verfügung.
Die Parameterermittlung für die RKmH - Gleichung bei Reinstoffsystemen ist durch simultane Lösung der RKmH - Gleichung (1), der Maxwellschen Flächenbeziehung der Form:

$$\ln (V'' - b/v' - b) - b (1/v'' - b - 1/v' - b) + a^{+}/bRT \{ \ln (V'' + b) v'/(v' + b) V'' + b (1/V''+b - 1/v'+b) \} = 0 \qquad (2)$$

und der Beziehung für die Verdampfungsenthalpie

$$\Delta H_v = \int_{V'}^{V''} PdV + \int_{V'}^{V''} \{ T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - P \} dV =$$

$$= P (V'' - V') + (1-\alpha) aT^{\alpha}/b \ln (V'+b) V''/(V''+b)V' \qquad (3)$$

möglich.

Hierzu dient bei [18] ein trial - and - error - Verfahren nach Powell. Um Konvergenzprobleme zu umgehen wird im Rahmen dieser Arbeit, aus einem Gleichgewichtspunkt des Stoffes,wenn Druck (P, bar), Temperatur (T,K), Verdampfungsenthalpie (ΔH_v, bar l/mol) und die Molvolumina der Gas- und Flüssigphase (V'', V', l/mol) gegeben sind, sukzessiv der Kovolumenparameter b über die Lösung der Gleichung (2), α nach Gleichung (3) und a nach Gleichung (1) ermittelt. Ein geeignetes Basic - Programm, in der Version für den Rechner

TI 59 der Fa. Texas Instruments, ist im Anhang zur Diplomarbeit H. Wild [36] dokumentiert.

Bei der Ermittlung der Reinstoffparameter ergeben sich dennoch oftmals Konvergenzprobleme, die darauf hindeuten, daß die verwendeten Literaturwerte mit größeren Fehlern behaftet sind.Deshalb werden die stoffspezifischen Parameter der RKmH-Gleichung für verschiedene homologe Reihen organischer Flüssigkeiten und für bei Raumtemperatur gasförmige Stoffe ($T^{Kp} < 293{,}15$ K) korreliert. In sich konsistente Korrelationen werden für Stoffreihen mit Siedepunkten der Glieder ($T^{Kp} > 293{,}15$ K) in Abhängigkeit eines Molekularbindungsindizes, für gasförmige Stoffe in Abhängigkeit vom Flüssigkeits - Molvolumen am Siedepunkt v_f^{Kp} der Stoffe, gefunden (Tabelle II - 6). Der verwendete Bindungsindex $^1\chi$ wird dadurch erhalten, daß dem Bindungszustand eines Atoms im Molekül ein Valenzverteilungswert δ_i [37] in Abhängigkeit vom Bindungszustand der Nachbaratome zugeordnet wird, z.B. für Tri - ethylenglykoldimethylether:

δ_i	CH_3-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_3									
-O-		6			6			6		6
CH_3-	1									1
-CH_2-			2	2		2	2		2	2

$$^1\chi = \sum_S^N (\delta_i \, \delta_j)_S^{-1/2} =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{6}} + \frac{1}{\sqrt{12}} + \frac{1}{\sqrt{4}} + \frac{1}{\sqrt{12}} + \frac{1}{\sqrt{12}} + \frac{1}{\sqrt{4}} + \frac{1}{\sqrt{12}} + \frac{1}{\sqrt{12}} + \frac{1}{\sqrt{4}} + \frac{1}{\sqrt{12}} + \frac{1}{\sqrt{6}}$$

$$= \frac{2}{\sqrt{6}} + \frac{3}{\sqrt{4}} + \frac{6}{\sqrt{12}} = 4{,}05$$

mit S = Laufzahl, N = Anzahl der Kettenbindungen im Molekül. Tabelle II - 7 gibt verallgemeinerte Gleichungen der Bindungsindizes einer Auswahl homologer Reihen organischer Flüssigkeiten wieder.

Für die Beschreibung der Phasengleichgewichte von Mehrkomponentensystemen sind Mischungsregeln erforderlich, die vor allem den Grenzfällen der Reinstoffsysteme Rechnung tragen und den thermodynamischen Grundbeziehungen genügen müssen. Das Programm PHABER (-RECHNE) verwendet die Mischungsregeln der Originalliteratur [32 mit 35]; für das erstellte Programm PHASE (-WHEDER) der RKmH - Gleichung gilt die Mischungsregel für den Attraktionsparameter

$$\overline{a^+} = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} x_i x_j \, (1-\theta_{ij}) \, (a_{ii}^+ \, a_{jj}^+)^{0,5}$$

mit $a_{kk}^+ = a_k T^{\alpha_k}$ und $\theta_{ii} = \theta_{jj} = 0$, x_i, x_j = Molenbruch der Komponente i bzw. j im Gemisch, a_{kk} = Attraktionsparameter der Komponente i bzw. j, θ_{ij} = binärer Wechselwirkungsparameter.

Für den Kovolumenparameter $\overline{b}$ des Gemisches gilt

$$\overline{b} = \left(\sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} x_i x_j \, (1-\zeta_{ij}) \, b_i \, b_j \right)^{0,5}$$

mit $\zeta_{ii} = \zeta_{jj} = 0$, b_i, b_j = Kovolumenparameter der Komponente i bzw. j , ζ_{ij} = Kovolumenkorrekturparameter des binären Gemisches. Die binären Mischungskorrekturparameter θ_{ij} und ζ_{ij} werden durch Anpassung an mindestens einen experimentellen Gleichgewichtswert des Mehrkomponentensystems erhalten. Eine gewisse Druck- und Temperaturabhängigkeit der θ_{ij}- und ζ_{ij}-Parameter wird in dieser Arbeit mit einfachen Funktionen, z.B.

$$\theta_{ij} = n_1 + n_2 \ln p \quad , \quad \text{bzw.}$$

$$\theta_{ij} = n_3 + n_4 / T \quad \text{angenähert.}$$

Tabelle II - 6

Korrelationen der stoffspezifischen Parameter der RKmH - Gleichung homologer Reihen und verwandter Stoffe

Stoffgruppe	Korrelationsgleichung	Korr. Koeff.R	Anzahl
	Kovolumenparameter		
n-Alkane	$b=0,01156884+0,033275\cdot{}^1\chi$	1,000	11
n-Alkohole	$b=0,016301+0,032232\cdot{}^1\chi$	0,99996	9
n-Alkylen-glykole	$b=0,0101056+0,035957\cdot{}^1\chi$	0,9999	7
n-Alkylen-glykolether	$b=0,0143832659+0,03805539\cdot{}^1\chi$	0,9954	8
Gase	$b=7,68018\cdot10^{-4}\cdot v_f^{Kp}+9,87321\cdot10^{-4}$	0,9959	67
	Attraktionsparameter		
n-Alkane	$\ln a=0,917153899+4,3956871\cdot\ln({}^1\chi+1)$	0,99949	11
n-Alkohole	$\ln a=9,406528+9,326326\cdot\ln\lvert\alpha\rvert$	0,9999	9
n-Alkylen-glykole	$\ln a^+=4,382001+2,121409\cdot\ln\lvert\alpha\rvert$	0,9980	7
n-Alkylen-glykolether	$\ln a=2,188130921+3,235770939\cdot({}^1\chi)^{0,5}$	0,9898	8
Gase	$\ln a^+=5,416204+4,12495\cdot\ln\lvert\alpha\rvert$	0,9042	67
n-Alkane	$\alpha=-0,07166847-0,30171482\cdot({}^1\chi)^{0,5}$	0,99985	11
n-Alkohole	$\alpha=-0,666241-0,15862686\cdot{}^1\chi$	0,9997	9
n-Alkylen-glykole	$\alpha=-0,5426949-48,3391674\cdot b^2$	0,9999	7
n-Alkylen-glykolether	$\alpha=-0,0790286391-0,3181094811\cdot({}^1\chi)^{0,5}$	0,9657	8
Gase	$\alpha=0,121549\cdot\ln b+0,8440024$	0,9923	67

Tabelle II - 7

Molekularbindungsindex homologer Reihen organischer Flüssigkeiten

Stoffgruppe	$^1\chi$	
n-Alkane	$(n-3)\cdot 0{,}5 + 2\cdot(0{,}7071)$	$n \geq 3$, Anzahl der C-Atome im Molekül
n-Alkohole	$\frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{1}{\sqrt{10}} + (n-2)\cdot 0{,}5$	$n \geq 2$, Anzahl der C-Atome im Molekül
n-Alkylenglykole	$\frac{2}{\sqrt{10}} + \frac{m\cdot(n-1)}{\sqrt{4}} + \frac{2\cdot(m-1)}{\sqrt{12}}$	$n \geq 2$, Anzahl der C-Atome der Alkylengruppen; $m \geq 2$, Anzahl der Alkylengruppen
n-Alkylenglykolmonomethylether	$\frac{1}{\sqrt{10}} + \frac{m(n-1)}{\sqrt{4}} + \frac{2m-1}{\sqrt{12}} + \frac{1}{\sqrt{6}}$	"
n-Alkylenglykoldimethylether	$\frac{2}{\sqrt{6}} + \frac{m(n-1)}{\sqrt{4}} + \frac{2m}{\sqrt{12}}$	"
n-Alkylenglykolmethyl - n - alkylether	$\frac{1}{\sqrt{6}} + \frac{m(n-1)+(p+2)}{\sqrt{4}} + \frac{2m}{\sqrt{12}} + \frac{1}{\sqrt{2}}$	p = Anzahl C-Atome in der Alkylgruppe
n-Alkylenglykolmethyl - iso - propylether	$\frac{2}{\sqrt{6}} + \frac{m\cdot(n-1)}{\sqrt{4}} + \frac{2m}{\sqrt{12}} + \frac{2}{\sqrt{3}}$	"

Fortsetzung Tabelle II - 7

Stoffgruppe	$^1\chi$	
*Phthalsäuredi - 2 - ethylalkyl-ester	$\frac{3}{\sqrt{6}} + \frac{2}{\sqrt{2}} + \frac{(p/2 - 1)}{\sqrt{4}}$	p = Anzahl C-Atome in der Alkylgruppe
*Phosphorsäure-tri - n - alkyl-ester	$\frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{1}{\sqrt{12}} + \frac{p - 2}{\sqrt{4}}$	"

* Berücksichtigung einer Estergruppierung

In Abbildung II - 9 sind der experimentell, nach der statischen Dampfdruckmethode, ermittelte Verlauf der p - x - Isothermen für COS, H_2S und SO_2 über Tetraethylenglykoldimethylether (TEGDME) und Tri - n - butylphosphat (TBP) und, mit Hilfe der Zustandsgleichungen, berechnete p - x - T Werte vergleichend dargestellt. Für das schwächer polare Gas COS liefern die untersuchten Modelle, bei Verwendung nur eines Anpassungspunktes (x) pro Isotherme und konstanten $\theta(p)$- und $\zeta(p)$ - Werten übereinstimmend ein gutes Ergebnis (A,B). Wird für das stärker polare Gas H_2S (C,D) bei Temperaturen unter ca. 60^oC ebenfalls ein konstanter $\theta(p)$- und $\zeta(p)$ - Wert angenommen, so wird meist im Druckbereich unterhalb des Anpassungspunktes eine geringere, im darüberliegenden Bereich eine erhöhte Gaslöslichkeit gefunden. Nach Einführung eines temperaturabhängigen Theta - Wertes ($\theta = f(1/T)$) bei isobaren Berechnungen, bzw. eines druckabhängigen Theta - Wertes ($\theta = f(\ln p)$) bei isothermen Berechnungen, werden die Gasabsorptionsgleichgewichte wieder genügend genau beschrieben. Zur Er-

mittlung der Abhängigkeit des Mischungskorrekturparameters θ vom jeweiligen Parameter wird jedoch zumindest ein weiterer Anpassungspunkt erforderlich (Y, ◪). Es zeigt sich, daß mit steigendem Druck bei isothermen Berechnungen der θ - Wert größer wird, d.h. die Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und zu absorbierendem Gas nimmt ab. Dies dürfte auf die Sättigung des Lösungsmittels mit dem Gas und dem Übergang von Chemisorption zur physikalischen Absorption zurückzuführen sein. Ein weiterer möglicher Hinweis dafür ist das schwächere Ansteigen des θ - Wertes bei höheren Partialdrücken. Bei der Berechnung der Gleichgewichte mit SO_2 als der zu absorbierenden Komponente macht sich die starke Abweichung vom idealen Verhalten dieser Systeme sehr nachteilig bemerkbar (E,F). Erst nach Erhöhung der Anzahl selektiver Anpassungspunkte (SAP),aus einer größeren Anzahl experimenteller p - x - Werte (N) im Bereich zwischen O,O1 und O,9 bar, zur Bestimmung der Wechselwirkungsparameter der RKmH - Gleichung, werden die experimentellen Isothermen einigermaßen beschrieben.

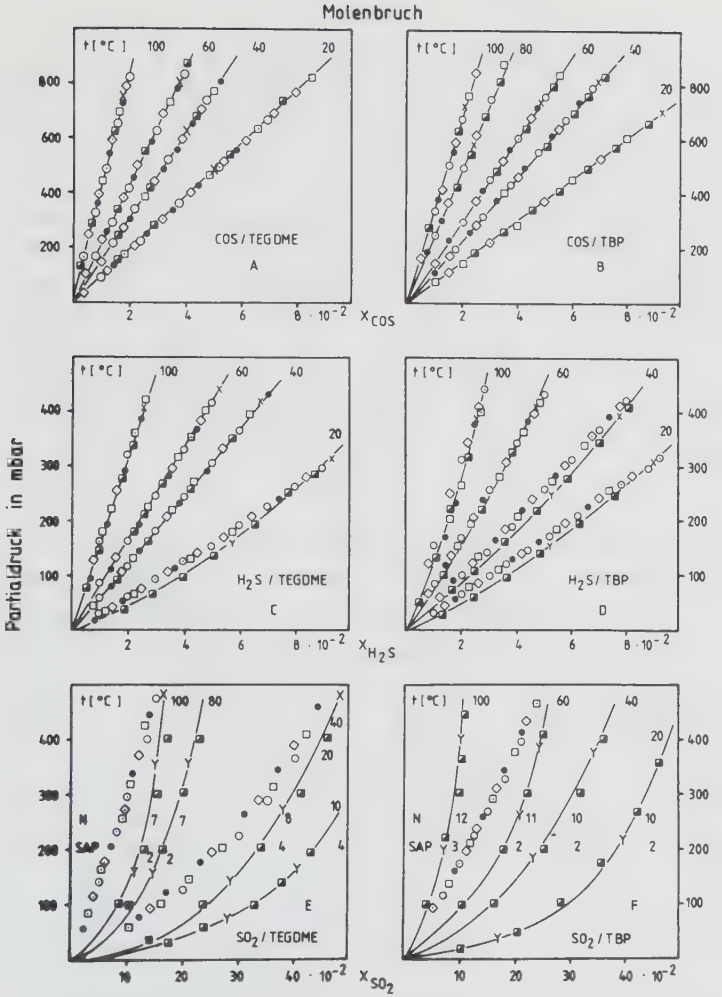


Abb. II - 9 Vergleich experimenteller und berechneter Werte zur Löslichkeit von COS, H_2S und SO_2 - Zustandsgleichungs - Modelle : Soave, Peng - Robinson, Schmidt - Wenzel, RKmH

—— experimentelle p - x - Isotherme
x,Y experimentelle p - x - T - Werte zur Parameterermittlung
⊙ Soave
□ Peng - Robinson
◇ Schmidt - Wenzel, ● mod. Schmidt - Wenzel
◪ RKmH

III Untersuchungen zum Stofftransport

Rührzelle / Kontaktrohr / Doppelrührzelle

Zur Untersuchung der Wirksamkeit verschiedener Zusätze,zu ausgewählten Flüssigkeiten oder festen Trägermaterialien, auf den Reaktionsablauf stehen doppelwandige 300 ml Rührzellen bzw. 200 ml Kontaktrohre aus Glas zur Verfügung. In Abbildung III - 1 ist der Versuchsaufbau schematisch dargestellt. Die in den thermostatisierten Reaktor (4,8) ein- und austretenden Gasströme werden volumenmäßig durch Seifenblasenzähler oder Schwebekörperdurchflußmesser erfaßt. Bei Bedarf können die Gasströme mit Wasserdampf beaufschlagt (2), bzw. dieser auskondensiert werden (6). Durch Konzentrationsmessungen am Ein- und Ausgang kann der Umsatzgrad, als das maßgebliche Kriterium einer Versuchsreihe nach der Beziehung:

$$U_i[\ \%\ ] = 100\ (\ 1 - C_i/C_{io}\ )\ , \qquad (\ III - 1\ )$$

mit C_i = Konzentration der Komponente i am Ausgang, C_{io} = Konzentration der Komponente i am Eingang, berechnet werden.

Die gaschromatographische Analyse effolgt, im Konzentrationsbereich 100 ppm bis Prozentgehalte gasförmiger Komponenten, mit Hilfe eines Chromatographen : Intersmat 122 ML mit WLD. Für schwefelhaltige Komponenten im Konzentrationsbereich kleiner 100 ppm steht ein Chromatograph: Perkin Elmer Sigma 3B mit FPD (Emissionslinie S_2 = 394 nm) zur Verfügung. Als Säulenmaterial diente für die Trennung der Gase N_2, CO_2, H_2S, COS, CS_2 und SO_2: desaktiviertes Kieselgel, für die Gase N_2, NO, NO_2:Porapak Q.

Ersetzt man den thermostatisierten Reaktor (4,8) durch eine Doppelrührzelle (9) und integriert in den Versuchsaufbau ein Durchfluß - Meß - und -Regelgerät [12], analog wie in Abbildung II - 6 (S.123) dargestellt, so wird mit dieser Anordnung die Bestimmung absorptionskinetischer Daten möglich.

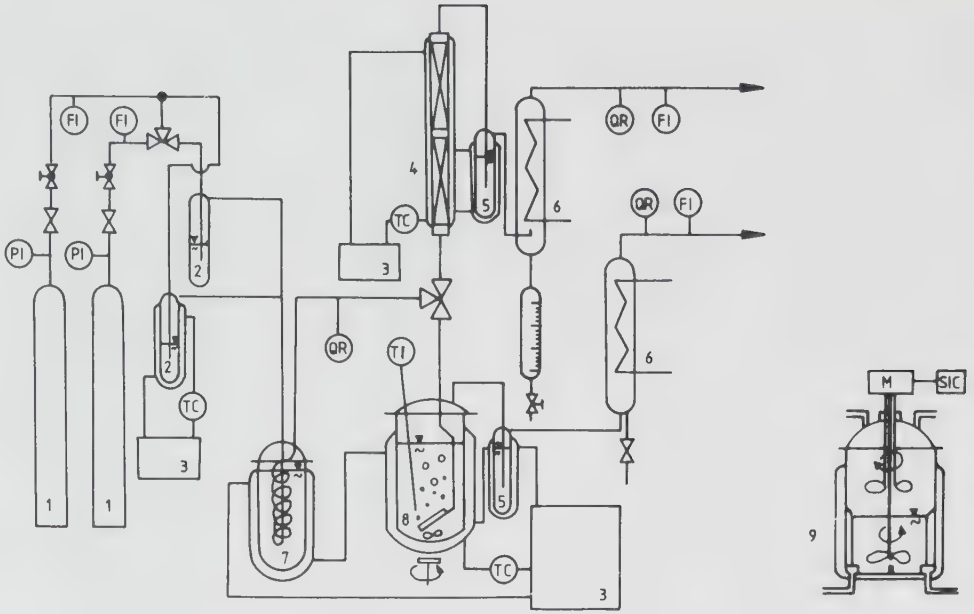


Abb. A III - 1 Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Bestimmung reaktionskinetischer Daten

1 Gasvorratsbehälter, 2 Dampfsättiger, 3 Thermostat, 4 Kontaktrohr, 5 Druckhaltung, 6 Kühler, 7 Vorwärmer, 8 Rührzelle, 9 Doppelrührzelle

In einer Reihe wissenschaftlicher Arbeiten wurden physikalisch gut fundierte Modellvorstellungen zur Absorption mit überlagerter chemischer Reaktion entwickelt [42, 43, 44, 45]. Wegen des Fehlens fundierter Stoffwerte sind die entwickelten Modelle auf die vorliegende Problemstellung jedoch kaum untersucht. Die,der Auswertung der im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Meßdaten, zugrunde liegenden Beziehungen gehen ausnahmslos auf die Zweifilmtheorie zurück und sind im folgenden kurz erläutert.

Absorptionsgeschwindigkeit

Die Bestimmung der Absorptionsgeschwindigkeit $\dot{N}$ erfolgt gasseitig unter Benutzung der allgemeinen Stoffbilanz. Dazu werden am Ein- und Ausgang der Doppelrührzelle gaschromatographisch die Konzentrationen der Komponente i fortlaufend bestimmt:

$$\dot{N} = (\dot{V}_g / RT) \cdot (p_i^{ein} - p_i^{aus}) \qquad (III - 2)$$

$\dot{V}_g$ = Gasdurchsatz [mol/cm^3], T = Temperatur [K], p_i = Partialdruck der Komponente i [bar]. Diese Beziehung ist gültig, falls das absorbierte Gasvolumen gegenüber dem Gasdurchsatz zu vernachlässigen ist, was bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten stets gegeben war. Die zeit- und flächenbezogene Stoffstromdichte

$$\dot{M} = \dot{N} / A \qquad (III - 3)$$

wird damit bestimmbar, wobei die Stoffaustausch- bzw. Phasengrenzfläche A durch den geometrischen Querschnitt der Rührzelle (hier A = 41,85 cm^2) wiedergegeben wird.

Gasseitiger Stofftransportkoeffizient

Erfolgt der Stofftransport durch die gasseitige Grenzschicht allein diffusiv, so ist der Grenzflächenpartialdruck p_i^* gegeben durch die Beziehung

$$\dot{M} = k_g (p_i - p_i^*) \qquad (III - 4)$$

sofern der gasseitige Stofftransportkoeffizient k_g bekannt ist. Umgekehrt ist eine experimentelle Bestimmung von k_g für einen Absorptionsvorgang dann möglich, wenn eine anschließende Momentanreaktion in der Flüssigphase stattfindet. Gleichung (III - 4) vereinfacht sich dann zu:

$$\dot{M} = k_g \cdot p_i \qquad (III - 5)$$

Der für ein Stoffsystem ermittelte k_g - Wert läßt sich mittels der empirischen Beziehung:

$$k_{g,I} / k_{g,II} = (D_{g,I} / D_{g,II})^{2/3} \qquad (III - 6)$$

auf einen zweiten Absorptionsvorgang übertragen [38]. Die hierfür erforderlichen Diffusionskoeffizienten werden nach einer von Gilliland [36] mitgeteilten Beziehung berechnet:

$$D_g = (0{,}0043 \cdot T^{3/2} \sqrt{1/M_A + 1/M_B}) / (V_A^{1/3} + V_B^{1/3})^2 \cdot p \qquad (III - 7)$$

D_g = gasseitiger Diffusionskoeffizient [cm^2/s], T = Temperatur [K], $M_{A,B}$ = Molekulargewichte [g/mol], $V_{A,B}$ = Molvolumen am Siedepunkt [cm^3/mol], z.B. aus Tabellen von Wilke und Chang [50], p = Gesamtdruck [bar]. Zur experimentellen Bestimmung von $k_{g,I}$ wird die Absorption von SO_2, das in N_2 auf einige 100 ppm verdünnt wird, in 1 n - NaOH mit anschließender momentaner Reaktion in der Flüssigphase, gewählt. Der Wert des Stofftransportkoeffizienten k_{g,SO_2} erweist sich hierbei als abhängig von der gasseitigen Rührerdrehzahl n_g ($n_g \doteq 100\ min^{-1}$) und dem Gasdurchsatz V_g ($V_g \doteq 7{,}2$ l/h), sowie nahezu unabhängig von der Eingangskonzentration c_{g,SO_2} (700 - 1500 ppm) und der flüssigkeitsseitigen Rührerdrehzahl (100 - 200 min^{-1}).

Tabelle III - 1

Gasseitige Diffusions- und Stofftransportkoeffizienten

	Molgewicht M [g/mol]	Molvolumen V [cm^3/mol]	Diffusionskoeffizient $D_{g,i}$ [cm^2/s] bei t [°C] 80	125	Stofftransportkoeffizient $k_{g,i} \cdot 10^6$ [mol/cm^2s bar] bei t [°C] 80	125
N_2	28	31				
SO_2	64	44,8	0,144	0,175	1,160	1,190
COS	60	51,5	0,138		1,120	
NO	30	23,6		0,251		1,516
H_2S	34	32,9		0,219		1,383

Flüssigkeitsseitiger Stofftransportkoeffizient

Ausgehend von der rein physikalischen Absorption, wobei sich das Gas ohne chemische Reaktion in der Flüssigkeit löst, ist die absorbierte Menge gegeben durch:

$$\dot{M}_f = D_{f,i} (c_i^{\ddot{}} - c_i) / \delta$$
$$= k_{f,i} (c_i^{\ddot{}} - c_i) \qquad (III - 8)$$

$\dot{M}$ = Zahl der pro Flächen- und Zeiteinheit übergehenden Mole der Komponente i [mol/cm^2s], $D_{f,i}$ = flüssigkeitsseitiger Diffusionskoeffizient [cm^2/s]nach [50]: $D_{f,i} = 7,397 \cdot 10^{-11} (xM)^{1/2} T/\eta V^{0,6}$, mit x = Assoziationsparameter, (H_2O = 2,6;ansonsten hier = 1) M = Molekulargewicht des Lösungsmittels [g/mol], T = Temperatur [K], η = Viskosität der flüssigen Phase [Pa·s], V = Molvolumen des Gases am Siedepunkt [cm^3/mol], $c_i^{\ddot{}}$ = Konzentration der Komponente i an der Phasengrenzfläche [mol/cm^3], c_i = Konzentration der Komponente i im Bulk der Flüssigkeit [mol/cm^3], δ = Filmdicke

[cm], $k_{f,i} = D_i/\delta$. Für Lösemittel - Wasser - Gemische gelte $D \cdot \eta$ = konstant. Da sich die Relativgeschwindigkeit zwischen Gas- und Flüssigphase gegen die Grenzschicht hin dem Wert Null nähert, wird angenommen, daß die beiden Phasen direkt an der Grenzfläche stets miteinander im Gleichgewicht stehen. Nach dem Henryschen Gesetz besteht dann zwischen den Zusammensetzungen der Flüssigphase und der Gasphase unmittelbar an der Grenzfläche der Zusammenhang $p_i^{\ddot{}} = H \cdot c_i^{\ddot{}}$, H = Henrysche Konstante. Unter stationären Verhältnissen geht der Stoffstrom in gleicher Größe von der einen Phase durch die Grenzflächen in die andere Phase über. Daher gilt:

$$k_g \left(p_i - p_i^{\ddot{}} \right) = k_f \left(c_i^{\ddot{}} - c_i \right) \qquad (III - 9)$$

Von Danckwerts [43] wird die experimentelle Vorgehensweise zur Bestimmung von $k_f \propto (g \cdot \nu)^{1/3} (D_f/\nu)^{1/2}$, mit D_f = Diffusionskoeffizient des gelösten Gases, ν = kinematische Viskosität der flüssigen Phase, in einem über eine Fritte begasten Rührgefäß beschrieben. Untersuchungen zur Gasabsorption sind in diesem Zusammenhang an den Systemen SO_2 - Wasser und H_2S - Wasser durchgeführt worden (Abb. III - 2). Zur Übertragung der Ergebnisse auf ein anderes Lösemittel dient die Beziehung $Sh \propto Re^{0,68} Sc^{1/3}$. Der Einfluß der Temperatur kann durch die Beziehung

$$k_f = k_g \,/\, HRT = k_g' \,/\, H$$

beschrieben werden.

Reaktionsordnung

Die Differentialgleichung die den reaktionsgekoppelten Stoffaustausch beschreibt, lautet:

$$D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} = u \frac{\partial c_i}{\partial x} + \frac{\partial c_i}{\partial t} + r_i \qquad (III - 10)$$

Diffusion — Konvektion — Akkumulation — Reaktion

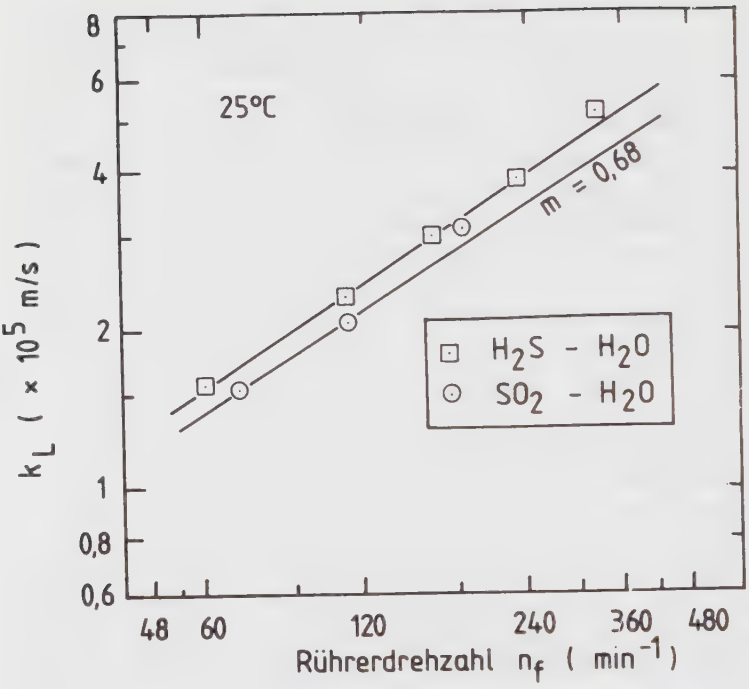


Abb. III - 2 Flüssigkeitsseitiger Stofftransportkoeffizient in Abhängigkeit der Rührerdrehzahl H_2S - Wasser, SO_2 - Wasser

mit u = Strömungsgeschwindigkeit der jeweiligen Phase, r_i = Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit der Komponente i. Geht man davon aus, daß Stoff nur in x - Richtung - der Richtung senkrecht zur Phasengrenzfläche - ausgetauscht wird, und daß die Komponente des Geschwindigkeitsvektors in x - Richtung Null ist, so verschwindet der Konvektionsterm $u\ \partial c_i/\partial x_i$. Das Filmmodell setzt zudem Stationarität voraus, d.h. $\partial c_i/\partial t = 0$. Somit gilt:

$$D_i \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \right) = r_i = k_n \, (T,p,Kat) \cdot f \, (c_A^{\alpha}, c_B^{\beta}, \ldots\ldots c_N) \qquad (III - 11)$$

mit den Anfangsbedingungen $c_i = c_{i,bulk}$ für $x > o$; $t = O$
und den Randbedingungen $c_i = c_i^{*}$, für $x = o$; $t > O$
$c_i = c_{i,bulk}$ für $x > \delta$; $t > O$

k_n = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zur Reaktionsordnung $n = \alpha + \beta + \ldots\ldots$. Für die Absorption, gefolgt von einer schnellen chemischen Reaktion gilt näherungsweise für den zeit - und flächenbezogenen Stoffstrom des übertragenen Gases:

$$\dot{M}_g = c_g^{*\left(\frac{n+1}{2}\right)} \sqrt{\frac{2}{n+1} \, D_g \cdot k_n \cdot c_{o,B}^{m} + k_f^2} \qquad (III - 12)$$

mit m = Reaktionsordnung bezüglich des flüssigkeitsseitigen Reaktionspartners B [39]. Erreicht die Hatta-Zahl [42] Werte größer 3, so kann in Gleichung (III - 12) der Term des flüssigkeitsseitigen Stofftransportkoeffizienten k_f^2 vernachlässigt werden. Die graphische Auftragung der Stoffstromdichte $\dot{M}$ über der Konzentration $c_{o,B}$ bzw. p^{*} im doppellogarithmischen Diagramm liefert die Zahlenwerte für die Exponenten m, n sowie für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_n, sofern Werte für den Henryschen Koeffizienten H und den gasseitigen Diffusionskoeffizienten $D_{g,i}$ bekannt sind.
(Experimentelle Ergebnisse siehe Teil I, Seite 16/17, 30/31, 64 - 66)

Labor - Füllkörperkolonne

Mit Hilfe der in Abbildung (III - 3) schematisch dargestellten Umlaufapparatur wird der Einfluß der Parameter Temperatur, Verweilzeit und Katalysatorkonzentration auf den erzielbaren Umsatzgrad, bei fest vorgegebenen hydrodynamischen Bedingungen (80% der Flutpunktsbelastung) untersucht. Zur

Bestimmung des Flutpunktes erweist sich das verallgemeinerte Druckverlust - Diagramm von Eckert[49] als geeignet. Die Kolonne kann bei Normaldruck und bis zu 1 bar Überdruck betrieben werden. Da die Berieselungsstärke innerhalb eines größeren Bereiches variierbar sein soll ist die Säule so ausgelegt, daß in ein Glasrohr von 12cm Innendurchmesser wahlweise kleinere Rohre eingebaut werden können. Die Abdichtung zwischen zwei Rohren erfolgt mit Teflonscheiben und einer lösbaren Verklebung aus Silikongummipaste. Als Füllkörper werden Raschigringe verwendet, deren Durchmesser ca. 1/10 des Durchmessers der inneren Säule beträgt. Die Verweilzeit der Gasphase im freien Volumen der Füllkörperpackung

$$V_{fr} = V_s \cdot \varepsilon \qquad \text{(III - 13)}$$

errechnet sich mit dem Leerrohrvolumen $V_s = r_i^2 \pi h$, der Porosität ε der Packung und dem Gasanteil $g = \dot{V}_g / \dot{V}_{ges}$ des Gesamtfluidstromes $\dot{V}_{ges} = \dot{V}_g + \dot{V}_f$ zu

$$\tau = g \cdot V_{fr} / \dot{V}_g \qquad \text{(III - 14)}$$

Der Flüssigkeitsinhalt der Säule errechnet sich zu

$$V_m = V_f = f \cdot V_{fr} \qquad \text{(III - 15)}$$

mit $f = 1 - g$.

Die Ein- und Ausgangskonzentrationen der Komponenten der Gasströme werden gaschromatographisch, der Wassergehalt durch Karl - Fischer - Titration und der Schwefelgehalt der Flüssigphase durch Verbrennungsanalyse nach Grote - Krekeler (DIN 51768), bestimmt.

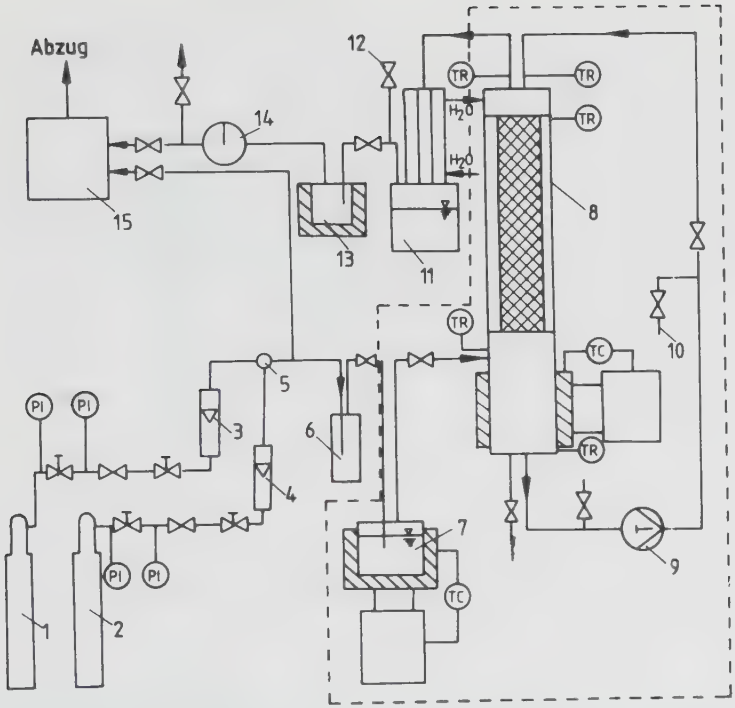


Abb. III - 3 Schematische Darstellung, Laborfüllkörperkolonne

1 Gasflasche 2 Gasflasche 3 + 4 Durchflußmessung 5 Mischstelle 6 Puffergefäß 7 Gasbefeuchter 8 Füllkörperkolonne 9 Hubkolbenpumpe 10 Flüssigphaseprobenahmestelle 11 Kondensatauffangbehälter 12 Drucksicherung 13 Kondensatkolben 14 Gasuhr 15 Gaschromatograph
---- thermostatisierter Bereich

IV Entwicklung einer Modellgleichung zur Kolonnendimensionierung

Da es sich im Rahmen dieser Arbeit um Reaktionen handelt, bei denen die Reaktionspartner (A,B) gasförmig sind und in die flüssige Phase diffundieren müssen, um dort zu reagieren, sei es gerechtfertigt einen Stoffübergangswiderstand Gas - Flüssigkeit vorauszusetzen. Da die Reaktionen bei den gewählten Temperaturen in der flüssigen Phase schnell ablaufen und die Katalysatoren einen Einfluß auf die Gesamtgeschwindigkeit der Stoffmengenänderung haben, wird ein Einfluß der chemischen Reaktionen auf den Stoffübergang angenommen. Die Tatsache, daß insgesamt keine Reaktion erster Ordnung für stöchiometrische Gemische gefunden wird verstärkt die Hypothese. Eine Vorstellung des Zustandes, wie er an der Austauschfläche Gas-Flüssigkeit herrscht, liefert die Zweifilmtheorie (Abb. IV - 1). Unter Berücksichtigung der chemischen Reaktionen

$$COS + H_2O \rightleftharpoons H_2S + CO_2 \qquad (1-3)$$

$$2H_2S + SO_2 \rightleftharpoons 2H_2O + 3/2\ S_2 \qquad (2-1)$$

$$aA \quad bB \quad c'C \quad dD$$

(Zur Ableitung der Gleichungen werden die Komponenten mit den Buchstaben A,B,C,D bezeichnet)

im Film ist die Bilanz , welche sich aus Diffusion und der Reaktion in einem Elementarabschnitt der flüssigen Schicht ergibt, folgendermaßen zu beschreiben:

$$\begin{aligned} D_A\,(d^2c_A/dx^2) &= a\,R\,(c_A,c_B,c_C,c_D) \\ D_B\,(d^2c_B/dx^2) &= b\,R\,(c_A,c_B,c_C,c_D) \\ D_C\,(dc_C^2/dx^2) &= -c'R\,(c_A,c_B,c_C,c_D) \\ D_D\,(dc_D^2/dx^2) &= -d\,R\,(c_A,c_B,c_C,c_D) \end{aligned} \qquad (IV-1)$$

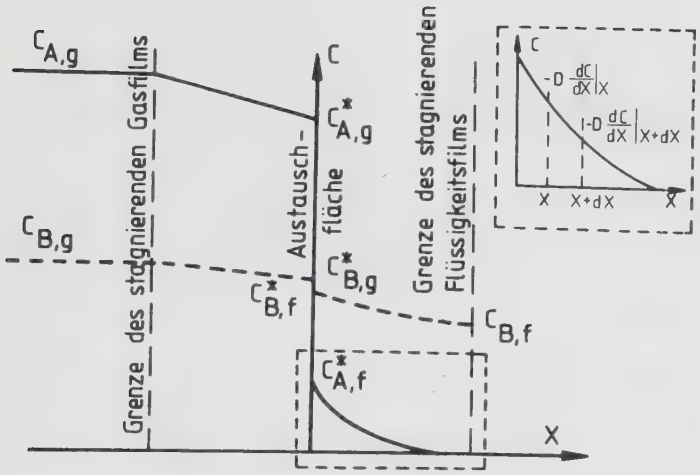


Abb. IV - 1 Konzentrationsverhältnisse an der Austauschfläche

mit den Randbedingungen:

$x = o \quad c_i = c_i^{*}$ für jede Komponente i; $\frac{dc_i}{dx} = o \rightarrow c_i = c_{i,f}$

D = Diffusionskoeffizient [m^2/s]

R = molare Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit [$kmol/m^3 s$]

x = Abstand im Film

*.....an der Austauschfläche

f.....flüssige Phase

Die Konzentrationen an der Austauschfläche c_i^{*} können mit Hilfe der Konzentrationen in der Gasphase $c_{i,g}$, der Übergangskoeffizienten und der Henryschen Koeffizienten berechnet werden.

Die Integration des Systems (IV - 1) ist komplex, doch sind einige bedeutende Vereinfachungen mit Hilfe folgender Hypothesen möglich:

- Die Löslichkeit der Gase ist gering, der Gesamtvorgang Diffusion und Reaktion im Flüssigkeitsfilm läuft nicht schnell ab, so daß der Widerstand der Gasphase unberücksichtigt bleiben kann.
- Im Vergleich zur in der Flüssigphase vorhandenen Wassermenge, ist die durch Reaktion entstehende oder verbrauchte Wassermenge zu vernachlässigen. Zum Wassergehalt der Flüssigphase stellt sich der zugehörige Sättigungspartialdruck in der Gasphase ein:

$$c_C^{Claus} = c_B^{COS} = c_{H_2O,f} = \alpha_{H_2O} \cdot c_{H_2O,g}$$

α [-] Verteilungskoeffizient

- Für den Fall der COS - Hydrolyse, in Anwesenheit eines H_2S und CO_2 haltigen Gases, gilt:

$$c_{C,f} \triangleq c_{H_2S,f} = \alpha_{H_2S} \cdot c_{H_2S,g}$$

$$c_{D,f} \triangleq c_{CO_2,f} = \alpha_{CO_2} \cdot c_{CO_2,g}$$

- Für den Fall der Claus - Reaktion gilt:
durch die unterschiedliche Löslichkeit von SO_2 und H_2S werden im Film sehr unterschiedliche Konzentrationsprofile verursacht. Mit der Annahme, daß dieses Profil für SO_2 flach genug ist, um die SO_2 - Konzentration in der Flüssigkeit als unveränderlich und proportional zur Konzentration in der Gasphase anzusehen, ist

$$c_{B,f} \triangleq c_{SO_2,f} = \alpha_{SO_2} \cdot c_{SO_2,g}$$

$$c_{D,f} \triangleq c_{S_{elem},f} = \text{konstant}$$

Das System (IV - 1) vereinfacht sich dann zu :

$$D_A \frac{d^2 c_A}{dx^2} = a \cdot R \left(c_A, c_B, c_C, c_D \right) \qquad (IV - 2)$$

$$c_{B,f} = \alpha_B \cdot c_{B,g} \qquad (IV - 3)$$

$$c_{C,f} = \alpha_C \cdot c_{C,g} \qquad (IV - 4)$$

$$c_{D,f}^{(COS)} = \alpha_D \cdot c_{D,g} \qquad (IV - 5)$$

$$c_{D,f}^{(Claus)} = \text{konstant}$$

- Da die Hydrolysereaktion und die Claus - Reaktion selbst schnell genug abläuft ist die Konzentration des COS bzw. H_2S in der Flüssigkeit gleich Null, $c_{A,f} = 0$.

Man kann nun Gleichung (IV - 2) integrieren:

$$- \frac{dc_A}{dx} = \sqrt{\int_0^{c_A^*} \frac{2 a R}{D_A} \, dc_A} \qquad (IV - 6)$$

Der in den flüssigen Film eintretende Materiestrom ist:

$$N_A = - D_A \left. \frac{dc_A}{dx} \right|_{x = o} = \sqrt{\int_0^{c_A^*} 2 a D_A R \, dc_A} \qquad (IV - 7)$$

Über die Form der kinetischen Funktion gibt es folgende Hinweise:

COS - Hydrolyse (Kapites 1 und Teil 2/III)

- Bezüglich COS wird eine Reaktion 1. Ordnung für verdünnte Lösungen festgestellt;
- Seitens des Wassergehaltes und der Katalysatorkonzentration in der flüssigen Phase wird ein Einfluß auf den Reaktionsablauf festgestellt. Für beide Fälle wird eine Reaktion 1. Ord-

nung angenommen.

Claus - Reaktion
(Kapitel 2 und Teil 2/III)

- Die Claus - Reaktion wurde als eine Reaktion 1. Ordnung in Bezug auf SO_2 und als Reaktion 2. Ordnung in Bezug auf H_2S gefunden.
- In Bezug auf die Einwirkung des Katalysators wird eine Reaktion 1. Ordnung angenommen.

(Experimentelle Ergebnisse zur COS - Hydrolyse s. Teil I, Seite 16/17 und Seite 19/20; zur Claus - Reaktion, Seite 30/31 und Seite 37/38)

Die Gleichung (IV - 7) wird damit

für die COS - Hydrolyse

$$N_A = \sqrt{\int_0^{c_A^{\ddot{}}} 2D_A k_c \; cata \; c_D \; c_C \; c_B \; c_A \; dc_A} =$$

$$= \sqrt{D_A \; k_c \; cata \; c_D \; c_C \; c_B} \cdot c_A^{\ddot{}}$$

für die Claus - Reaktion

$$N_A = \sqrt{\int_0^{c_A^{\ddot{}}} 4D_A k_c \; cata \; c_D \; c_C \; c_B \; c_A^2 \; dc_A} =$$

$$= \sqrt{(4/3)D_A \; k_c \; cata \; c_D \; c_C \; c_B} \cdot c_A^{\ddot{}\,3/2}$$

(IV - 8)

k_c = kinetische Konstante [$cm^6/mol^2 s$]

Bei Gültigkeit des Henryschen Gesetzes erhält man bei Anwendung der Gleichungen (IV - 3 bis IV - 5)

für COS

$$N_A = \sqrt{D_A \; k_c \; \alpha_D \; \alpha_C \; \alpha_B \; cata \; c_{D,g}} \cdot \sqrt{c_{C,g} \; c_{B,g}} \cdot H_A \cdot c_{A,g}$$

für H_2S

$$N_A = \sqrt{(4/3)D_A \; k_c \; \alpha_C \; \alpha_B \; cata \; c_D \; c_{C,g} \; c_{B,g}} \cdot H_A^{3/2} \cdot c_{A,g}^{3/2}$$

(IV - 9)

mit H, der Henryschen Konstante

Es gelte

$$K = \sqrt{D_A \, k_C \, \alpha_D \, \alpha_C \, \alpha_B \, c_{D,g}} \cdot \sqrt{c_{C,g} \, H_A^2} \qquad \left| \qquad k' = \sqrt{(4/3) \, D_A \, k_C \, \alpha_C \, \alpha_B \, c_D \, c_{C,g} \, H_A^3} \right.$$

(IV - 10)

Mit Hilfe dieses Zustromes pro Einheit der Austauschfläche berechnet sich der Zustrom pro Volumeneinheit Φ [kmol/cm^{3}s] des Reaktors, wenn a [1/m] die spezifische Austauschfläche zwischen den beiden Phasen darstellt:

$$\Phi = N_A \, a = K \, a \sqrt{\text{cata} \, c_{B,g}} \; c_{A,g} \qquad \left| \qquad \Phi = N_A \, a = k' a \sqrt{\text{cata} \, c_{B,g}} \; c_{A,g}^{3/2} \right.$$

(IV - 11)

auf einen Elementarabschnitt angewandt, folgt als Massenbilanz:

$$- \frac{dc_{A,g}}{dV} = K \, a \sqrt{\text{cata} \, c_{B,g}} \; \frac{c_{Ag}}{\phi_V} \qquad \left| \qquad - \frac{dc_{A,g}}{dV} = k' a \sqrt{\text{cata} \, c_{B,g}} \; \frac{c_{A,g}^{3/2}}{\phi_V} \right.$$

(IV - 12)

ϕ_V = volumetrischer Durchsatz [m^3/s]

Wenn man die Volumenänderung der Gase nicht in Betracht zieht, erhält man:

$$-\frac{dc_{A,g}}{dt} = K\,a\,\sqrt{cata\;c_{B,g}}\;\;c_{A,g} \qquad -\frac{dc_{A,g}}{dt} = k'a\,\sqrt{cata\;c_{B,g}}\;\;c_{A,g}^{3/2}$$

(IV - 13)

$$\text{Verweilzeit } t = V/\phi_V$$

Im Falle eines stöchiometrischen Gemisches ergibt sich:

$$-\frac{dc_{A,g}}{dt} = K\,a\,cata^{0,5}\cdot c_{A,g}^{1,5}\cdot \qquad -\frac{dc_{A,g}}{dt} = K'a\,cata^{0,5}\,c_{A,g}^{2}$$

(IV - 14)

und integriert:

$$\left(\frac{1}{c_{A,g}}\right)^{0,5} - \left(\frac{1}{c_{A,g}}\right)_o^{0,5} = \frac{K}{2}\;a\;cata^{0,5}\cdot t \qquad \left(\frac{1}{c_{A,g}}\right) - \left(\frac{1}{c_{A,g}}\right)_o = K'a\;cata^{0,5}\cdot t$$

(IV - 15)

Für die Entstickungsreaktion (Kapitel 3)

$$NO + H_2S \rightleftharpoons H_2O + 1/2S_2 + 1/2N_2 \qquad (3 - 1)$$

gelten folgende Beobachtungen:

- die Reaktion zwischen NO und H_2S in der Lösung läuft schnell ab;
- die Löslichkeit von H_2S ist wesentlich größer als die von NO, so daß angenommen werden kann, daß die H_2S Konzentration in der Flüssigkeit proportional zur Konzentration in der Gasphase ist:

$$c_A = \alpha \cdot c_{A,g}$$

- mit einem H_2S - Überschuß kann der NO - Umsatz erheblich gesteigert werden
- die entstehende Wassermenge ist aufgrund des Wassergehaltes der Eingangsgase vernachlässigbar
- der entstehende Stickstoff ist aufgrund des Stickstoffgehaltes des Eingangsstromes vernachlässigbar
- die Reaktion folgt einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung bezüglich H_2S und NO

Bei Berücksichtigung dieser Annahmen erhält man als Modellgleichung:

$$\left(\frac{1}{c_{B,g}}\right)^{0,5} - \left(\frac{1}{c_{B,g}}\right)^{0,5}_{o} = K^{+} \, a \, cata^{\,0,5} \, t \qquad (IV - 16)$$

mit

$$K^{+} = \sqrt{(1/4) D_B \, k_c \, \alpha_A \, H_B^2}$$

cata - Konzentration des Katalysators [kmol/m^3]

Index B = NO

d.h., daß $c_{X,g}^{-W}$ aufgetragen als Funktion der Verweilzeit t eine Gerade ergeben muß.

(Experimentelle Ergebnisse s. Teil I, Seite 64 - 66 und Seite 67/68)

Beziehung zur Simulation

Stimmen die zu erwartenden Ergebnisse nach den obigen Modellen mit den experimentellen Ergebnissen z.B. aus einer Labor-Füllkörperkolonne (Teil 2/III) überein, so kann eine Maßstabsvergrößerung des Reaktortyps auf Grund der spezifischen Austauschfläche des Systems durchgeführt werden.

Alper [47] erhält eine Simulationsbedingung durch eine Massenbilanz an einem differentiellen Scheibchen des Reaktors, wobei er von Kolbenströmung in beiden Phasen ausgeht. Die im Reaktor stattfindende Reaktion habe dabei die folgende stöchiometrische Gleichung:

$$A \text{ (Absorptiv)} + \nu_B B \text{ (Reaktant)} \longrightarrow \text{Produkte}$$

Für das gelöste Gas und das gelöste Reagenz lassen sich dann folgende Massenbilanzen aufstellen:

$$\dot{n} \cdot a \cdot dh = w_f dc_{Ao} + \varepsilon_f \cdot r \cdot dh \qquad (IV - 17)$$

Absorptions-stromdichte	Änderung der Stoff-stromdichte des Absorptivs	Reaktionsrate von A mit B

$\dot{n}$ = Molenstromdichte [mol/cm^{2}s], a = spezifische Austauschfläche [1/cm], h = Höhenkoordinate [cm], w_f = Leerrohrgeschwindigkeit der Flüssigphase [m/s], ε_f = Holdup der Flüssigphase [Ltr./m^3], r = Reaktionsgeschwindigkeit in der Flüssigphase [mol/cm^{3}s].

$$-w_f \cdot dc_{Bo} = \nu_B \cdot r \cdot \varepsilon_f \cdot dh \qquad (IV - 18)$$

In den Gleichungen (IV - 17) und (IV - 18) sind $\dot{n}$ und r eine Funktion von c_{Ao} und c_{Bo}. Durch Umordnung und Integration folgt deshalb aus den obigen Gleichungen:

$$\frac{a \cdot H}{w_f} = \int_{\alpha}^{\omega} \frac{dc_{Ao}}{\dot{n}} - \int_{\alpha}^{\omega} \frac{dc_{Bo}}{\nu_B \dot{n}} \qquad (IV - 19)$$

$$\frac{\varepsilon_f \cdot H}{w_f} = - \int_{\alpha}^{\omega} \frac{dc_{Bo}}{\nu_B r} \qquad (IV - 20)$$

H = Höhe der Schüttung, α = am Eintritt, ω = am Austritt
Unter den getroffenen Voraussetzungen und bei gleichen Integrationsgrenzen, d.h. gleiche Ein- und Austrittsbedingungen im Labormodell und dem Industrieabsorber sind die rechten Seiten der Gleichungen (IV - 19) und (IV - 20) in den beiden Absorbern gleich. Man erhält somit

$$\frac{H}{H_m} = \frac{w_f / a}{(w_f / a)_m} \qquad (IV - 21)$$

und

$$\frac{\varepsilon_f \; H}{w_f} = \frac{\varepsilon_{fm} \; H_m}{w_{fm}} \qquad (IV - 22)$$

Index m = Modell

Durch Kombination der Gleichungen (IV - 21) und (IV - 22) ergibt sich die Simulationsbedingung:

$$\frac{\varepsilon_f}{a} = \frac{\varepsilon_{fm}}{a_m} = \frac{V_m}{A_m} \qquad (IV - 23)$$

V_m = Flüssigkeitsvolumen (Holdup) im Labormodell [cm^3]
A_m = Phasengrenzfläche im Labormodell [cm^2]

Literaturverzeichnis

/ 1 / Hackl, A., " Die Technologie der Rauchgasentschwefelung", Österr. Ing. - Zeitschrift (Wien), 128 (1983) 5, 157 - 170

/ 2 / Richter, E., Knoblauch, K., Jüntgen, H., "Simultane Entfernung von SO_2 und NO_x unter den Bedingungen der Rauchgasreinigung von Kraftwerken", Chem. Ing. Techn., 52 (1980) 5, 456 - 457

/ 3 / Quinlan, C.W., Okay, V.C., Kittrell, I.R., "Simultaneous Catalytic Reduction of Nitric Oxide and Sulfur Dioxide by Carbon Monoxide", Ind. Eng. Chem., Process. Des. Develop., Vol. 12, (1973) 3, 359 - 365

/ 4 / Goetz, V.N., Sood, A., Kittrell, I.R., "Catalyst Evaluation for the Simultaneous Reduction of Sulfur Dioxide and Nitric Oxide by Carbon Monoxide", Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., Vol. 13 (1974) 2, 110 - 114

/ 5 / Heiting, B., "Untersuchung zur simultanen Abscheidung von Stickoxiden, Schwefeldioxid und Feinstaub mit Eisen (II)-EDTA Komplexsalzlösungen in einbaulosen Waschern", Fortschr.- Ber. VDI - Z., 3 (1982) 75, 1 - 345

/ 6 / Hattori, H., et al., "Practical Studies on the Removal of Nitrogen Oxide Liquid Phase Absorption", Kogai, 12 (1977) 1

/ 7 / Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Springer Verlag, Berlin - Heidelberg - New York, Status 1985

/ 8 / Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim - Deerfield Beach - Basel, 4. Auflage, 1982

/ 9 / Härtel, G., " Low - Volatility Polar Organic Solvents for Sulfur Dioxide, Hydrogen Sulfide and Carbonyl Sulfide ", I. Chem. Eng. Data, 30 (1985) 1, 51 -

/ 10 / Janaf Thermochemical Tables, Sec. Ed., Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand. (US), 37, 1971

/ 11 / Landolt - Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik, Springer - Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Status 1985

/ 12 / Härtel, G., "Überführung des in Abgasen, speziell Rauchgasen, enthaltenen Schwefeldioxids in elementaren Schwefel", Dissertation Univ. Erlangen, 1980

/ 13 / -, "Standard Test Method for Vapor Pressure - Temperature Relationship and Initial Decomposition Temperature of Liquids by Isoteniscope", ANSI / ASTM D 2879 - 75, 1980 Annual Book of ASTM Standards, Part 24, 1980, pp. 745 -751

/ 14 / Ryason, P.R., Harkins, I., "Studies on a New Method of Simultaneously Removing Sulfur Dioxide and Oxides of Nitrogen from Combustion Gases", J. air poll. contr. assoc. (Pittsburgh) 17 (1967) 796 - 799

/ 15 / van Laar, I.I., "Die Thermodynamik einheitlicher Stoffe und binärer Gemische", Z. anorg. Chem. 146, 263; 148, 235; 149, 324 (1925); Z. physik. Chem. 185, 35 (1925); 72, 723 (1910)

/ 16 / Peter, S., "Die Thermodynamik von Mehrstoffsystemen als Grundlage für physikalisch - chemische Trennverfahren", Ber. Bunsen Ges., 81 (1977) 10, 950 - 959

/ 17 / Hundertmark, R., "Computergestützte, graphische Beschreibung binärer und ternärer Phasengleichgewichte auf der Grundlage experimenteller Binärdaten", Diplomarbeit, Erlangen 1983

/ 18 / Hederer, H., "Die Berechnung von Phasengleichgewichten, insbesondere bei hohen Drücken, mit einer modifizierten Zustandsgleichung nach Redlich und Kwong", Dissertation, Erlangen 1981

/ 19 / Wild, H., "Berechnung von Gasabsorptionsgleichgewichten mit einer modifizierten Redlich - Kwong Gleichung", Diplomarbeit, Erlangen 1984

/ 20 / Tsonopoulos, C., "An Empirical Correlation of Second Virial Coefficients", AIChE J. 20 (1974) 2, 263 - 272

/ 21 / Reid, C.R., Sherwood, T.K., "The Properties of Gases and Liquids", 2nd. Ed., Mc Graw - Hill Book Company New York, 1958

/ 22 / Hayden, I.G., O´Connell, P., "A Generalized Method of Predicting Second Virial Coefficients", Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., Vol. 14 (1975) 3, 209 - 216

/ 23 / Dymond, I.H., Smith, E.B., "The Virial Coefficient of Gases", Oxford - Clawdon Press, Oxford, 1969

/ 24 / Nocon, G., Weidlich, V., Gmehling, I., Onken, U., "Prediction of Gas Solubilities by a Modiefied UNIFAC - Equation", Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem. 87 (1983) 17 - 23

/ 25 / Zellner, M.G., Claitor, L.C., Prausnitz, "Prediction of Vapor - Liquid Equilibria and Enthalpies of Mixtures at Low Temperatures", Ind. Eng. Chem., Fundam., Vol. 9 (1970) 4, 549 - 564

/ 26 / Kreglewski, A., "On the Second Virial Coefficient of Real Gases", I. Phys. Chem. 73 (1969) 3, 608 - 615

/ 27 / Gmehling, I., Rasmussen, R., Fredenslund, A., "Vapor - Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution", Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., 21 (1982) 118 - 127

/ 28 / Prausnitz, I., et al., "Computer Calculations for Multicomponent Vapor - Liquid and Liquid - Liquid Equilibria", Prentice - Hall, Inc., New Jersey, 1980

/ 29 / Renon, H., Prausnitz, J.M., "Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions of Liquid Mixtures", AIChE J. 14 (1968) 1, 135 - 144

/ 30 / Renon, H., Prausnitz, J.M., "Estimation of Parameters for the NRTL Equation for Excess Gibbs Energies,"
Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev., Vol. 8 (1969) 3, 413 - 419

/ 31 / Marina, J.M., Tassios, D.P., "Effective Local Compositions in Phase Equilibrium Correlations,"
Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev., Vol. 12 (1973) 1, 67 - 71

/ 32 / Soave, G., "Equilibrium constants from a modified Redlich - Kwong equation of state", Chem. Eng. Sci., Vol. 27 (1972) 1197 - 1203

/ 33 / Peng, D.Y., Robinson, D.B., " A New Two - Constant Equation of State ", Ind. Eng. Chem., Fundam., Vol. 15 (1976) 1, 59 - 64

/ 34 / Schmidt, G., Wenzel, H., "A Modified van der Waals Type Equation of State", Chem. Eng. Sci., Vol. 35 (1980) 1503 - 1512

/ 35 / Leonard, P.A., "Calculations of Multicomponent Vapor - Liquid Equilibrium involving Supercritical Gases and Heavy Organic Components", M. Eng. Sc. Thesis, University College Dublin, April 1984

/ 36 / Gilliland, E.R., "Diffusion Coefficients in Gaseous Systems", Ind. Engng. Chem. 26 (1934) 6, 681 - 685

/ 37 / Kier, L.B., Hall, L.H., "Molecular Connectivity in Chemistry and Drug Research", Academie Press. New York, N.Y., 1976

/ 38 / Weisweiler, W., Blumhofer, B.,"Absorptionsgeschwindigkeit von Stickstoffdioxid in Wasser, gemessen mit einer Labor - Doppelrührzelle", Chem.-Ing.-Techn.,55 (1983) 5, 400 - 401

/ 39 / Weisweiler, W., Blumhofer, B.,"Untersuchungen zur Absorption von Stickoxiden in wäßrigen Lösungen von Natriumsulfit sowie zur Simultan-Absorption von Stickoxiden und Schwefeldioxid in Natronlauge", Chem.-Ing.-Techn.,55 (1983) 10, 810 - 811

/ 40 / Hu, Y., Lüdecke, D., Prausnitz, J., "Molecular Thermodynamics of Fluid Mixtures Containing Molecules Differing in Size and Potential Energy", Fluid Phase Equilibria, 17 (1984) 217 - 241

/ 41 / Bestek, H., "Verfahren zum gleichzeitigen Entfernen von Schwefelwasserstoff und organischen Schwefelverbindungen aus solche enthaltenden Gasen", BRD - Auslegeschrift 1494795, 5. Juli 1973

/ 42 / Astarita, G., "Mass Transfer with Chemical Reaction", Elsevier Publ. Corp., Amsterdam / New York, 1967

/ 43 / Danckwerts, P.V., "Gas - Liquid - Reactions", Mc Graw Hill Book Comp., New York, 1970

/ 44 / Charpentier, I.C., "Gas - Liquid Reactors", Chem. React. Engng. Rev., Houston, D. Luss, V.W. Weekmann, A.C.S., Symp. Ser. 72, 1978

/ 45 / van Landeghem, H., "Multiphase Reactors", Chem. Engng. Sci., 35 (1980) 1912 - 1949

/ 46 / Dunlap, M.K., Galstaun, L.S., "Improved Process for COS Conversion", Energy Progress, Vol. 2 (1982) 4 191 - 196

/ 47 / Alper, E., "Auslegung von Füllkörperkolonnen als chemische Absorber durch Simulation in Labormodellen", Chem. Ing. Techn., 51 (1979) 11, 1136 - 1137

/ 48 / Mersmann, A., "Zur Bestimmung des Flutpunktes in Füllkörperschüttungen", Chem. Ing. Techn. 37 (1965) 3, 218 - 226

/ 49 / Eckert, J.S., "No Mystery in Packed - Bed Design", Oil and Gas J., Ang. 24 (1970) 58 - 66

/ 50 / Wilke, C.R., Chang, P., "Correlation of Diffusion Coefficients in Dilute Solutions", AIChE J., 1 (1955) 2, 264 - 270

/ 51 / Peter, S., Woy, H., "Gewinnung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff nach dem Claus - Verfahren", Chem. Ing. Techn., 4 (1969) 1 2, 1 - 7

/ 52 / Chao, J., "Properties of Elemental Sulfur", Hydrocarbon Processing, Nov. 1980, 217 - 223

/ 53 / Braune, H., Peter, S., Neveling, V., "Die Dissoziation des Schwefeldampfes", Z. Naturforsch. G., 6a (1951), 32 - 37

/ 54 / Dechamps, A., Dezael, C., Renault, P., "Verbessertes Verfahren zur Überführung von Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid in elementaren Schwefel", Deutsche Offenlegungsschrift 2158072, 23. 11. 1971

/ 55 / Stühler, W., "Untersuchung zur Umsetzung von Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid zu elementarem Schwefel in hochsiedenden Flüssigkeiten", Diplomarbeit, Erlangen 1983

/ 56 / Grollier Baron, R., "Procédé pour l´epuration des fumées d´usines a soufre", Chem. Ind. Genie Chim. 106 (1973) 7, 479 - 481

/ 57 / -, "Waldschäden und Luftverunreinigungen", Sondergutachten des Rates von Sachverständigen für Umweltfragen, Verlag Kohlhammer, Stuttgart 1983

/ 58 / Rentz,O., Hempelmann, R., Huber, W., "Entwicklungsstand und Tendenzen einer NO_x - Abscheidung aus Kraftwerks - Rauchgasen", Die Industriefeuerung (Essen), 1978, 13, 16 - 26

/ 59 / Rentz, O., Hempelmann, R., "Die Abscheidung von Stickoxiden bzw. die Simultanabscheidung von SO_2 und NO_x aus Rauchgasen", Staub - Reinhalt. Luft 40 (1980) 4, 137 - 142

/ 60 / Sood, A., "Catalytic Process Development for Simultaneous Reduction of Sulfur Dioxide and Nitric Oxide by Carbon Monoxide in Stack Gases", Dissertation, University of Massachusetts, 1974

/ 61 / Pierce, J.A., "A study of the reaction between nitric oxide and hydrogen sulphide", J. phys. Chem. 33 (1929) 22 - 36

/ 62 / Takeuchi, H., Takahashi, N., "Simultaneous Absorption of Hydrogen Sulfide and Sulfur Dioxide into Solutions of Ethylene Glycol Monoethyl Ether", Chem. Engng. J. 21 (1981) 101 - 108

/ 63 / -, Merckblatt über den Umgang mit Schwefelkohlenstoff, Berufsgenossenschaft der Chemischen Industrie, Köln, 1960

/ 64 / Hofmann, U., Panthel, G., Emig, G., "Fibsas - Standardprogramm zur Auslegung und Analyse von Schüttschichtreaktoren", Programmbibliothek des Lehrstuhles für Reaktionstechnik der FAU - Erlangen - Nürnberg Erlangen 1977

/ 65 / Namba, S., Shiba, T., "Hydrolysis of carbonyl sulfide over alumina catalyst", Kogyo Kagaku Zasshi 71 (1968) 1, 93 - 96

/ 66 / Schünzel, F., "Vergleichende Untersuchungen zur homogen und heterogen katalysierten Hydrolyse von Kohlenstoff - Schwefel - Verbindungen", Diplomarbeit, Erlangen 1984

/ 67 / Härtel, G., Peter, S., "Verfahren zur Entfernung von organischen Schwefelverbindungen oder Schwefeloxiden und Stickoxiden aus solche enthaltenden Gasen", Fraunhofer Gesellschaft zur Förderung der Angewandten Forschung e.V., Leonrodstr. 54, 8000 München 19; Deutsche Patentanmeldung, P 3525241.3, 15. Juli 1985

/ 68 / Härtel, G., Peter, S., "Verfahren zur Entfernung von Schwefel- und/oder Stickoxiden aus sie enthaltenen Gasen", Fraunhofer Gesellschaft zur Förderung der Angewandten Forschung e.V., Leonrodstr. 54, 8000 München 19; Deutsche Patentanmeldung, P 3525871.3, 19. Juli 1985

/ 69 / Pearson, M.J., "Alumina Catalysts in Low - Temperatur - Claus - Process", Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., Vol. 16, No. 2, 1977, 154 - 158

/ 70 / Struck, R.T., Kulik, M.D., Gorin, E., "Removal of Sulfur Dioxide from Stack Gases by a Modified Claus Process", Enviroum. Sci. Techn., Vol. 5, No. 7, 1971, 626 - 630

/ 71 / Doumani, T.F., Deery, R.F., Bradley, W.E., "Recovery of sulfur from sulfur dioxide in waste gases", Ind. Eng. Chem., 36, 4, 1944, 329 - 332

/ 72 / Gamson, B.W., Elkins, R.H., "Sulfur from Hydrogen Sulfide", Chem. Eng. Prog. 49, 4, 1953, 203 - 215

/ 73 / Bacon, R.F., Fanelli, R., "The Viscosity of Sulfur", J. Amer. Chem. Soc., 65, 4, 1943, 329 - 348

/ 74 / Juraszyk, H., in "Themen zur Chemie des Schwefels" Hüthig - Verlag, Heidelberg, 1975

/ 75 / Schneider, M., Kochloefl, K., Prigge, D., "Verfahren zur Entfernung von Stickoxiden aus Abgasen", Deutsche Offenlegungsschrift, DE 3428231, 31. 7. 1984

/ 76 / Remy, H.,"Lehrbuch der Anorganischen Chemie", 12. Aufl., Bd. 1 u. Bd. 2,S. 594, Akad.Verl.Ges., Leipzig 1965

/ 77 / Schmidt, M.,"Aufbau, Eigenschaften und Abbau einiger kettenförmiger Schwefelverbindungen", Angew. Chem., 73, 11, 1961, S. 394 - 398

/ 78 / Tiltscher, H.,"Verfahren zur Herstellung heterogener Biokatalysatoren",Deutsche Offenlegungsschrift, DE 3421049 A1, 12.12.1985

Verwendete Formelzeichen

Symbol	Einheit	Bedeutung
a	m^2/m^3	spezifische Austauschfläche
	l^2bar/mol^2	Parameter des attraktiven Terms der RKmH - Gleichung
A	cm^2	Phasengrenzfläche
A_i		Konstante
b	l/mol	Kovolumenparameter
B	$cm^3/gmol$	2. Virialkoeffizient
B_i		Konstante
c	g/l,Vol.-ppm	Konzentration
c_p	kJ/kgK	spezifische Wärme bei konstantem Druck
Cata	$kmol/m^3$	Konzentration des Katalysators
d_b	mm	Blasendurchmesser
d_K	mm	Durchmesser der Laborkolonne
d_p	mm	äußerer Füllkörperdurchmesser
D	cm^2/s	Diffusionskoeffizient
D_K	m	Kolonnendurchmesser
E_A	kJ/mol	Aktivierungsenergie
f	N/m^2	Fugazität
f^o		Standardfugazität bei 9,8 N/cm^2
g_{ij}		Energieparameter
G^o	kJ/kmol	freie Enthalpie
h_K	mm	Höhe der Laborkolonne
$h_{Schütt}$	cm	Füllkörperschütthöhe
H	m	Füllkörperschütthöhe der techn. Ausführung
	mol/cm^3bar	Henrysche Konstante
H^o	kJ/mol	Enthalpie bei O Kelvin
H_i	kJ/mol	Bildungsenthalpie der Komponente i
H_K	m	Kolonnenhöhe der techn. Ausführung
H^T	kJ/mol	Reaktionsenthalpie bei der absoluten Temperatur T [K]
H_V	l bar/mol	Verdampfungsenthalpie

k_o		präexponentieller Faktor
k_1	s^{-1}	Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung
k_2	$cm^3/mol\ s$	Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung
k_c	$cm^6/mol^2 s$	kinetische Konstante
k_f	$mol/cm^2 s\ bar$	flüssigkeitsseitiger Stofftransportkoeffizient
k_g	$mol/cm^2 s\ bar$	gasseitiger Stofftransportkoeffizient
K	z.B.:m/s	Gesamtstoffübergangskoeffizient
Kp	^oC	Siedepunkt
K_p		chemische Gleichgewichtskonstante
m	g/s	Massenstrom
	$mol/cm^2 s\ bar$	Steigung von Regressionsgeraden
m_{ab}	g	Masse des Absorptionsmittels
M	g	Masse
	g/mol	Molekulargewicht
$\dot{M}$	$mol/cm^2 s$	Stoffstromdichte
n		Reaktionsordnung bezüglich des Gases
	1/min	Rührerdrehzahl
n_i		Molzahl der Komponente i
$\dot{n}$	$mol/cm^2 s$	Molenstromdichte
$\dot{N}$	mol/s	Absorptionsgeschwindigkeit
p	mbar,bar	Partialdruck
P	mbar,bar	Gesamtdruck
r_i	cm	Radius, innen
R	l bar/K mol	Gaskonstante
	$kmol/m^3 s$	molare Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit
S	kJ/kmol K	Entropie
S^o	J/mol K	Standardentropie
t	^oC	Temperatur
T	K	absolute Temperatur
T_c	K	kritische Temperatur
T_R		reduzierte Temperatur T/T_c
u	m/s	Strömungsgeschwindigkeit
U	%	Umsatz

V	m^3, l, cm^3	Volumen
	cm^3/mol	Molvolumen
$\dot{V}$	l/h	Volumenstrom
$\dot{V}'$	m^3/h	Volumenstrom bei Systembedingungen
V'	l/mol	Molvolumen der Flüssigphase
V''	l/mol	Molvolumen der Gasphase
w	m/s	Leerrohrgeschwindigkeit
x		Molenbruch in der Flüssigphase
y		Molenbruch in der Gasphase
Z		Kompressibilitätsfaktor

Griechische Buchstaben

α		Binärparameter
		Verteilungskoeffizient
γ		Aktivitätskoeffizient
δ	cm	Filmdicke
δ_i		Valenzverteilungswert
ε		Porosität der Schüttung
ε_f	l/m^3	Holdup der Flüssigphase
ζ		Kovolumenparameter
η	Pa·s	dynamische Viskosität
θ_{ij}		binärer Wechselwirkungsparameter
λ	Nm^3/t bar	techn. Löslichkeitskoeffizient
μ	debye	Dipolmoment
ν		Atomzahl
	m^2/s	kinematische Viskosität
ρ	g/cm^3	Dichte
τ	min, s	Kontaktzeit
ϕ		Fugazitätskoeffizient
ϕ_V	m^3/s	volumetrischer Durchsatz
Φ	$kmol/cm^3s$	Zustrom pro Volumeneinheit
$^1\chi$		Bindungsindex
ω		Azentrischer Faktor

Indizes

α	Anfang
ω	Ende
ab	Absorptionsmedium
A	Ausgang
c	kritische Größe (p,T,V)
E	Eingang
f	Flüssigkeit
g	Gas
i	i-te Komponente
I	Innen
L	Luft
m	Modell
	Reaktionsordnung, bezüglich des flüssigkeitsseitigen Reaktionspartners
::	an der Grenzfläche

Dimensionslose Kenngrößen

$$Sh = \frac{\beta \cdot d}{D}$$ Sherwood - Zahl, mit β der Stoffübergangszahl in m/h

$$Re = \frac{w \cdot d}{\nu}$$ Reynolds - Zahl

$$Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D}$$ Schmidt - Zahl

Anhang

Darstellung und Eigenschaften eines amorphen Chrom - III - acetates

Darstellung:

Unter Rühren und Erwärmen werden 30 g CrO_3 in 500 ml Eisessig gelöst. Zur erhaltenen dunkelbraunen Lösung, die auch nach dem Erkalten klar bleibt, werden 300 ml CCl_4 zugegeben und diese Mischung über Nacht stehen gelassen. Die entstandene rotbraune Masse wird abfiltriert und mit dem Rückstand, der durch Einengen des Filtrates am Rotationsverdampfer entsteht, vereinigt. Anschließend wird das Produkt in 150 ml Acetanhydrid gelöst, wobei eine mäßige Wärmeentwicklung auftritt. Nach 5-stündigem Temperieren der Lösung bei 50°C wird diese sehr vorsichtig auf 106°C erhitzt. Dabei tritt eine heftige Reaktion ein und es entsteht eine grüne dickflüssige Masse. Die Paste wird mit etwa 150 ml CCl_4 gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet. Man erhält ca. 70 g eines hellgrünen Pulvers, das sehr gut in Wasser und verschiedenen organischen Lösungsmitteln, wie z.B. PEG 400, löslich ist.

Eigenschaften:

amorphes grünes Pulver

Elementaranalyse:

C - Gehalt: 28,4 %

H - Gehalt: 4,0 %

O - Gehalt: 37,7 %

Cr - Gehalt: 29,9 %

Molekulargewicht (ohne Hydratwasser; durch Gefrierpunktserniedrigung bestimmt): 173

Verhältnis (Gew.-%) Cr:Acetat: 1:2,27 (dieses Verhältnis ergibt sich für jeden Komplex, in dem Chrom und Acetat im molekularen Verhältnis 1 : 2 auftreten)

Löslichkeit: löslich in H_2O, Ameisensäure, Phenol, H_2SO_4 und PEG 400 (Zugabe von Cr^{2+}- Ionen erhöht die Löslichkeit in H_2O); nicht löslich in Cyclohexan, Dibromethan, Benzol, Essigsäure, Acetophenon, Ethylenglykolacetat, Acetonitril,

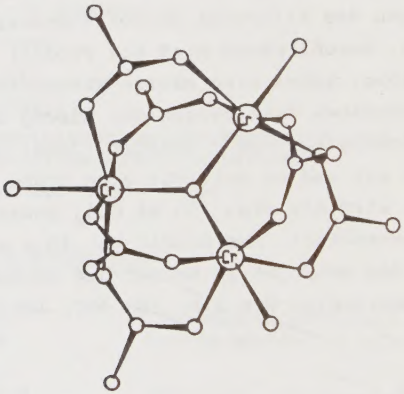
Diethylether, Tetrahydrofuran und Chloroform.

chemisches Verhalten: Oxidation im sauren Medium negativ
Oxidation im basischen sehr langsam

angenommene Struktur auf Grund des Massenspektrums

$Cr_3(CH_3COO)_6$

dreikerniger Komplex mit Molekulargewicht von 510



Berechnungen für diesen Komplex ergeben:

C - Gehalt: 28,2 %
H - Gehalt: 3,6 %
O - Gehalt: 37,6 %
Cr - Gehalt: 30,6 %

d. h. gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten.

Offsetdruck · Fotodruck · Hogl · Hauptstraße 109 · 8520 Erlangen · Tel.09131/22990